

JAPANESE

[JP,2001-250773,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The resist film stripper characterized by being the resist film stripper used in a lithography process, having a means to make a steam contact the resist film, and a means to inject a steam on the resist film, and exfoliating the resist film concerned according to an operation of said steam.

[Claim 2] The resist film stripper according to claim 1 characterized by exfoliating the resist film by the saturated steam or superheated steam whose temperature is 70 degrees C - 200 degrees C.

[Claim 3] The resist film stripper characterized by being the resist film stripper used in a lithography process, having a means to inject saturated steam on the resist film, and exfoliating the resist film according to an operation of said saturated steam.

[Claim 4] The resist film stripper according to claim 3 characterized by the temperature in the attainment part of said saturated steam being 70 degrees C - 100 degrees C.

[Claim 5] A resist film stripper given in any 1 term of claims 1-4 characterized by contacting, and/or injecting and exfoliating the steam containing a resist deterioration promotion component on the front face of said resist film.

[Claim 6] A resist film stripper given in any 1 term of claims 1, 2, and 5 characterized by having steam developmental mechanics, a steam heating device, the controlling mechanism of the amount of feedwaters, and a heating heating value, and a water-vapor-pressure force-control device, connecting with an ultrapure water supply line, and having the steam feeder which changes and supplies 70 degrees C - 200 degrees C saturated steam or superheated steam.

[Claim 7] Said steam feeder is a resist film stripper according to claim 6 characterized by having the steam feeder which changes the steam which has further the change device and perfusion pump of said ultrapure water supply line and the supply line of the solution containing a resist deterioration promotion component, and contains said resist deterioration promotion component, and the steam which is not contained.

[Claim 8] A resist film stripper given in any 1 term of claims 1-7 characterized by irradiating the substrate front face after attaching the ultraviolet-rays reactor equipped with the ultraviolet ray lamp of wavelength with which the transparency distance over a steam is set to 10mm or more, installing said ultraviolet ray lamp in parallel with said front face, and irradiating the substrate front face under steam treatment of said resist film, and resist film removal.

[Claim 9] It is a resist film stripper given in any 1 term of claims 1-8 characterized by to form the device which introduces a steam, and the drive with which the sweep of the injection side is carried out when a steam injection nozzle moves relatively to a substrate front face in the chamber which has a substrate taking-out close device, an ambient atmosphere purging machine style, and a discharge device, and for said steam injection nozzle to inject a steam on said substrate front face, and to exfoliate the resist film concerned.

[Claim 10] The resist film stripper according to claim 9 characterized by having further a gas supply device from a carbon dioxide cylinder, injecting carbon dioxide gas on said substrate front face from a gas injection nozzle, quenching the resist film, and exfoliating the resist film concerned in said chamber.

[Claim 11] The resist film stripper according to claim 7 which has further the supply line of the drug solution for substrate washing accompanying said steam feeder, and is characterized by being equipment which carries out washing by UV irradiation and steam injection to resist film removal successingly, and being equipment which performs desiccation by superheated-steam injection successingly.

[Claim 12] A resist film stripper given in any 1 term of claims 1-11 characterized by carrying out the reuse of the ***** which was equipped with the filter or centrifugal separator which filters said exfoliative resist film

which consists in effluent liquor, and separated said exfoliative resist film.

[Claim 13] The resist film removal approach characterized by being the resist film removal approach performed in a lithography process, performing processing to which saturated steam or superheated steam is made to contact the resist film, and processing which injects saturated steam or superheated steam on the resist film, and exfoliating the resist film concerned according to an operation of said steam.

[Claim 14] The resist film removal approach according to claim 13 characterized by making the steam containing said resist deterioration promotion component contact the front face of said resist film, and exfoliating.

[Claim 15] The resist film removal approach characterized by being the resist film removal approach performed in a lithography process, performing processing which injects saturated steam on the resist film, and exfoliating the resist film concerned according to an operation of said saturated steam.

[Claim 16] The resist film removal approach according to claim 15 characterized by the temperature in the attainment part of said saturated steam being 70 degrees C - 100 degrees C.

[Claim 17] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 13-16 characterized by to irradiate the excimer ultraviolet rays of the wavelength whose transparency distance over a steam is 10mm or more on the substrate front face under steam treatment of said resist film, and irradiating the substrate front face after resist film removal.

[Claim 18] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 13-17 characterized by performing removal of the organic substance contamination by injection of a steam, metal contamination, and particle contamination, performing UV irradiation on the substrate front face after resist film removal succeeding, and performing washing and desiccation of a steam by injection succeeding.

[Claim 19] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 13-18 characterized by contacting, and/or injecting and exfoliating the steam containing a resist deterioration promotion component on the front face of said resist film.

[Claim 20] The resist film stripper characterized by being the resist film stripper used in a lithography process, having a means to make a steam act on the resist film, and exfoliating said resist film according to the steam operation concerned.

[Claim 21] The resist film removal approach according to claim 20 characterized by for said steam being saturated steam and the temperature in the attainment part of the saturated steam concerned being 70 degrees C - 100 degrees C.

[Claim 22] The resist film removal approach according to claim 20 or 21 characterized by making the steam containing a resist deterioration promotion component act on the front face of said resist film, and exfoliating.

[Claim 23] A means to make water act on said resist film, and a means to make an isopropyl alcohol steam act on said resist film, A means to make pressurization carbon dioxide gas act on said resist film, and a means to add a chemical entity to said steam and/or said water, A means to irradiate ultraviolet rays at said resist film, and a means to irradiate a RF supersonic wave at said resist film, It has said at least one means among means to cool the substrate with which it comes to form said resist film. A resist film stripper given in any 1 term of claims 20-22 characterized by exfoliating said resist film by the confounding of said at least one condition among the time amount / spatial conditions of operating said each means, temperature-conditions, and physics / chemical conditions.

[Claim 24] It has the chamber of single wafer processing installed in said chamber for said every substrate. Said said chamber The taking-out close device of a substrate in which said resist film was formed while said each means was allotted, Ambient atmosphere purge / discharge device and a means to make said steam act on the resist film, The resist film stripper according to claim 23 characterized by having the drive to which a means to make water act on said resist film, and said at least one means in a means to make pressurization carbon dioxide gas act on said resist film are made to move relatively to the front rear face of said substrate.

[Claim 25] Claim 23 characterized by carrying out the confounding of activation sequence and the actuation spacing about each actuation part of the whole surface on the front face of said resist film and the rear face of front of said substrate, one side, and a partial part as said time amount / spatial conditions of operating said each means and/or said each device is a resist film stripper given in 24.

[Claim 26] A resist film stripper given in any 1 term of claims 23-25 characterized by carrying out the confounding of processing temperature and its rise-and-fall rate about each actuation part of the whole surface on the front face of said resist film, and the rear face of front of said substrate, one side, and a partial part as said temperature-conditions of operating said each means and/or said each device.

[Claim 27] A means to add a chemical entity to said steam and/or said water, and a means to irradiate ultraviolet rays at said resist film, As said physics / chemical conditions of operating at least one of means to irradiate a RF supersonic wave, on said resist film A resist film stripper given in any 1 term of claims 23-26 characterized by carrying out the confounding of combination of the chemical entity to said steam and/or said water, the frequency of said RF supersonic wave, and the wavelength of said ultraviolet rays.

[Claim 28] The resist film stripper according to claim 23 to 27 characterized by carrying out the confounding of said time amount / spatial conditions, said temperature-conditions, and said the physics / chemical conditions mutually.

[Claim 29] A means to make said steam act on the resist film is a resist film stripper given in any 1 term of claims 20, 22-28 characterized by having the function to contact said steam on said resist film, and the function which injects said steam on said resist film, and carrying out the confounding of said contact processing and said injection processing.

[Claim 30] A means to make said steam act on the resist film is a resist film stripper given in any 1 term of claims 20, 22-29 characterized by having the function to make saturated steam act, and the function to make superheated steam act, and carrying out the confounding of said saturated steam processing and said superheated-steam processing.

[Claim 31] A resist film stripper given in any 1 term of claims 23-30 characterized by carrying out the confounding of the steam treatment by means to make said steam act on the resist film, and the chemical entity combination processing by means to add a chemical entity to said steam.

[Claim 32] A resist film stripper given in any 1 term of claims 23-31 characterized by carrying out the confounding of the steam treatment by means to make said steam act on the resist film, and the water-injection processing by means to make water act on said resist film.

[Claim 33] A resist film stripper given in any 1 term of claims 23-32 characterized by carrying out the confounding of the steam treatment by means to make said steam act on the resist film, and the UV irradiation processing by means to irradiate ultraviolet rays at said resist film.

[Claim 34] A resist film stripper given in any 1 term of claims 23-33 characterized by carrying out the confounding of the steam treatment by means to make said steam act on the resist film, and the RF supersonic-wave superposition water exposure processing by means to irradiate a RF supersonic wave at said resist film..

[Claim 35] A resist film stripper given in any 1 term of claims 23-34 characterized by carrying out the confounding of the steam treatment by means to make said steam act on the resist film, and the pressurization carbon-dioxide-gas injection processing by means to make pressurization carbon dioxide gas act on said resist film.

[Claim 36] A resist film stripper given in any 1 term of claims 23-35 characterized by carrying out the confounding of the steam treatment by means to make said steam act on the resist film, and the cooling processing by means to cool the substrate with which it comes to form said resist film.

[Claim 37] A resist film stripper given in any 1 term of claims 23-36 characterized by carrying out the confounding of the steam treatment by means to make said steam act on the resist film, and the steam treatment by means to make said isopropyl alcohol steam act on the resist film.

[Claim 38] A resist film stripper given in any 1 term of claims 23-37 characterized by carrying out the confounding of the pressurization carbon-dioxide-gas injection processing by means to make pressurization carbon dioxide gas act on said resist film, and the UV irradiation processing by means to irradiate ultraviolet rays at said resist film.

[Claim 39] A resist film stripper given in any 1 term of claims 23-38 characterized by processing said substrate front face after said resist film removal, removing the residue and foreign matter of said resist film, and purifying the front face concerned by carrying out the confounding of said time amount / spatial conditions of operating said each means and/or said each device, said temperature-conditions, and said the physics / chemical conditions.

[Claim 40] The resist film removal approach characterized by being the resist film removal approach performed in a lithography process, performing processing to which a steam is made to act on the resist film, and exfoliating said resist film according to the steam operation concerned.

[Claim 41] The processing to which water is made to act on said resist film, and the processing to which an isopropyl alcohol steam is made to act on said resist film, The processing to which pressurization carbon dioxide gas is made to act on said resist film, and the processing which adds a chemical entity to said steam and/or said water, The processing which irradiates ultraviolet rays at said resist film, and the processing which

irradiates a RF supersonic wave at said resist film, It has said at least one processing among the processings which cool the substrate with which it comes to form said resist film. The resist film removal approach according to claim 40 characterized by exfoliating said resist film by the confounding of said at least one condition among the time amount / spatial conditions of operating said each processing, temperature-conditions, and physics / chemical conditions.

[Claim 42] The resist film removal approach according to claim 41 characterized by carrying out the confounding of activation sequence and the actuation spacing about each actuation part of the whole surface on the front face of said resist film, and the rear face of front of said substrate, one side, and a partial part as said time amount / spatial conditions of operating said each processing.

[Claim 43] The resist film removal approach according to claim 41 or 42 characterized by carrying out the confounding of processing temperature and its rise-and-fall rate as said temperature-conditions of operating said each processing, about each actuation part of the whole surface on the front face of said resist film, and the rear face of front of said substrate, one side, and a partial part.

[Claim 44] The processing which adds a chemical entity to said steam and/or said water, and the processing which irradiates ultraviolet rays at said resist film, As said physics / chemical conditions of operating at least one of the processings which irradiate a RF supersonic wave on said resist film The resist film removal approach given in any 1 term of claims 41-43 characterized by carrying out the confounding of combination of the chemical entity to said steam and/or said water, the frequency of said RF supersonic wave, and the wavelength of said ultraviolet rays.

[Claim 45] The resist film removal approach according to claim 41 to 44 characterized by carrying out the confounding of said time amount / spatial conditions, said temperature-conditions, and said the physics / chemical conditions mutually.

[Claim 46] The processing to which said steam is made to act on the resist film is the resist film removal approach given in any 1 term of claims 40-45 characterized by having the process which contacts said steam on said resist film, and the process which injects said steam on said resist film, and carrying out the confounding of said contact process and said injection process.

[Claim 47] The processing to which said steam is made to act on the resist film is the resist film removal approach given in any 1 term of claims 40-46 characterized by having the process on which saturated steam is made to act, and the process on which superheated steam is made to act, and carrying out the confounding of said saturated steam process and said superheated-steam process.

[Claim 48] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 41-47 characterized by carrying out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the chemical entity compounding operation by the processing which adds a chemical entity to said steam.

[Claim 49] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 41-48 characterized by carrying out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the water-injection process by the processing to which water is made to act on said resist film.

[Claim 50] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 41-49 characterized by carrying out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the UV irradiation process by the processing which irradiates ultraviolet rays at said resist film.

[Claim 51] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 41-50 characterized by carrying out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the RF supersonic-wave superposition water exposure process by the processing which irradiates a RF supersonic wave at said resist film.

[Claim 52] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 41-51 characterized by carrying out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the pressurization carbon-dioxide-gas injection process by the processing to which pressurization carbon dioxide gas is made to act on said resist film.

[Claim 53] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 41-52 characterized by carrying out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the cooling process by the processing which cools the substrate with which it comes to form said resist film.

[Claim 54] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 41-53 characterized by carrying out a confounding to the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the steam process by the processing to which said iso pull pill alcoholic steam is made to act on the resist film.

[Claim 55] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 41-54 characterized by carrying out the confounding of the pressurization carbon-dioxide-gas injection process by the processing to which pressurization carbon dioxide gas is made to act on said resist film, and the UV irradiation process by the processing which irradiates ultraviolet rays at said resist film.

[Claim 56] The resist film removal approach given in any 1 term of claims 41-55 characterized by processing said substrate front face after said resist film removal, removing the residue and foreign matter of said resist film, and purifying the front face concerned by carrying out the confounding of said time amount / spatial conditions of operating said each processing, said temperature-conditions, and said the physics / chemical conditions.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an indispensable resist stripper and the resist removal approach in the lithography process for fine structure formation, such as a semiconductor integrated circuit.

[0002]

[Description of the Prior Art] as the technique of removing current and the resist film -- the oxygen plasma -- the resist film -- ashing -- there is the approach of removing, a method of carrying out the heating dissolution of the resist film using an organic solvent (organic solvents, such as a phenol system and a halogen system, 90 degrees C - 130 degrees C), or a heating solution process using concentrated sulfuric acid and a hydrogen peroxide. The time amount, the energy, and the chemistry ingredient for any [these] technique disassembling the resist film and dissolving it are required, and it has become the burden of a lithography process. Still a few [although a demand on the new resist removal technique replaced with removal by such ashing and the dissolution is large / development of an exfoliation technique]. The example of representation is the new technique of developing exfoliation liquid and using an exfoliation operation of a RF supersonic wave. The exfoliation effectiveness of "salts, such as an IPA-H₂O two-component system + fluoride," is accepted as exfoliation liquid.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the resist film stripper and the resist film removal approach of realizing the environmental symbiosis mold technique for which is using the physical-properties change and the structural change by the steam and ultraviolet rays of a resist to exfoliate the resist film, and it depends on the breakaway from a resource and an energy multi-consumption mold technique, i.e., removal of a resist, neither at energy nor a chemistry solvent.

[0004] It is choosing the addition component which uses deterioration by structural change of physical-properties change of softening by the steam and ultraviolet rays of the resist film, expansion, hydration, swelling, coagulation, etc., bridge formation, oxidation, decomposition, etc., etc., and specifically promotes deterioration, making it act, and removing the resist film.

[0005] If it puts in another way, it will be removing the resist film according to the effectiveness which carries out the confounding of the application of a means (processing) injecting a steam, pressurization water, and pressurization carbon dioxide gas on the resist film, a means (processing) adding a chemical entity to said steam and pressurization water, the means (processing) that heats and cools a substrate, a means (processing) irradiating ultraviolet rays, etc., time-amount / spatial, and temperature-wise and chemically.

[0006] this invention persons did research and development by taking up each following component engineering as a technical problem.

Promotion of deterioration by the UV irradiation of the chemical deterioration promotion resist film of the deterioration resist film by the steam of the resist film [0007]

[Means for Solving the Problem] The resist film stripper of this invention is equipment used in the lithography process of a semiconductor device or a liquid crystal display, is equipped with a means to make a steam contact the resist film, and a means to inject a steam on the resist film, and exfoliates the resist film concerned according to an operation of said steam.

[0008] One mode of the resist film stripper of this invention exfoliates the resist film by the saturated steam or superheated steam whose temperature is 70 degrees C - 200 degrees C.

[0009] The resist film stripper of this invention is equipment used in a lithography process, is equipped with a

means to inject saturated steam on the resist film, and exfoliates the resist film according to an operation of said saturated steam.

[0010] In one mode of the resist film stripper of this invention, the temperature in the attainment part of said saturated steam is 70 degrees C - 100 degrees C.

[0011] On the front face of said resist film, it contacts and/or injects and one mode of the resist film stripper of this invention exfoliates the steam containing a resist deterioration promotion component.

[0012] One mode of the resist film stripper of this invention has steam developmental mechanics, a steam heating device, the controlling mechanism of the amount of feedwaters, and a heating heating value, and a water-vapor-pressure force-control device, and it connects with an ultrapure water supply line, and it is equipped with the steam feeder which changes and supplies 70 degrees C - 200 degrees C saturated steam or superheated steam.

[0013] The resist film stripper of this invention sets like 1 voice, and said steam feeder has further the change device and perfusion pump of said ultrapure water supply line and the supply line of the solution containing a resist deterioration promotion component, and is equipped with the steam feeder which changes the steam containing said resist deterioration promotion component, and the steam which is not contained.

[0014] One mode of the resist film stripper of this invention attaches the ultraviolet-rays reactor equipped with the ultraviolet ray lamp of wavelength with which the transparency distance over a steam is set to 10mm or more, installs said ultraviolet ray lamp in parallel with said front face, and irradiates the substrate front face after irradiating the substrate front face under steam treatment of said resist film, and resist film removal.

[0015] The resist film stripper of this invention sets like 1 voice, the device which introduces a steam, and the drive with which the sweep of the injection side is carried out when a steam injection nozzle moves relatively to a substrate front face are formed in the chamber which has a substrate taking-out close device, an ambient atmosphere purging machine style, and a discharge device, and said steam injection nozzle injects a steam on said substrate front face, and exfoliates the resist film concerned.

[0016] In said chamber, one mode of the resist film stripper of this invention has further a gas supply device from a carbon dioxide cylinder, injects carbon dioxide gas on said substrate front face from a gas injection nozzle, quenches the resist film, and exfoliates the resist film concerned.

[0017] One mode of the resist film stripper of this invention is equipment which has further the supply line of the drug solution for substrate washing accompanying said steam feeder, and carries out washing by UV irradiation and steam injection to resist film removal successively, and is equipment which performs desiccation by superheated-steam injection successively.

[0018] One mode of the resist film stripper of this invention carries out the reuse of the ***** which was equipped with the filter or centrifugal separator which filters said exfoliative resist film which consists in effluent liquor, and separated said exfoliative resist film.

[0019] The resist film removal approach of this invention is an approach performed in the lithography process of a semiconductor device or a liquid crystal display, performs processing to which saturated steam or superheated steam is made to contact the resist film, and processing which injects saturated steam or superheated steam on the resist film, and exfoliates the resist film concerned according to an operation of said steam.

[0020] One mode of the resist film removal approach of this invention makes the steam containing said resist deterioration promotion component contact the front face of said resist film, and exfoliates.

[0021] The resist film removal approach of this invention is an approach performed in a lithography process, performs processing which injects saturated steam on the resist film, and exfoliates the resist film concerned according to an operation of said saturated steam.

[0022] The resist film removal approach of this invention sets like 1 voice, and the temperature in the attainment part of said saturated steam is 70 degrees C - 100 degrees C.

[0023] The resist film removal approach of this invention sets like 1 voice, and the transparency distance over a steam irradiates the substrate front face under steam treatment of said resist film to the excimer ultraviolet rays of the wavelength which is 10mm or more, and irradiates the substrate front face after resist film removal.

[0024] One mode of the resist film removal approach of this invention performs removal of the organic substance contamination by injection of a steam, metal contamination, and particle contamination, performing UV irradiation on the substrate front face after resist film removal successively, and performs washing and desiccation of a steam by injection successively.

- [0025] On the front face of said resist film, it contacts and/or injects and one mode of the resist film removal approach of this invention exfoliates the steam containing a resist deterioration promotion component.
- [0026] The resist film stripper of this invention is used in a lithography process, is equipped with a means to make a steam act on the resist film, and exfoliates said resist film according to the steam operation concerned.
- [0027] In one mode of the resist film stripper of this invention, said steam is saturated steam and the temperature in the attainment part of the saturated steam concerned is 70 degrees C - 100 degrees C.
- [0028] In one mode of the resist film stripper of this invention, the steam containing a resist deterioration promotion component is made to act on the front face of said resist film, and it exfoliates.
- [0029] A means by which one mode of the resist film stripper of this invention makes water act on said resist film, A means to make an isopropyl alcohol steam act on said resist film, A means to make pressurization carbon dioxide gas act on said resist film, and a means to add a chemical entity to said steam and/or said water, A means to irradiate ultraviolet rays at said resist film, and a means to irradiate a RF supersonic wave at said resist film, It has said at least one means among means to cool the substrate with which it comes to form said resist film, and said resist film is exfoliated by the confounding of said at least one condition among the time amount / spatial conditions of operating said each means, temperature-conditions, and physics / chemical conditions.
- [0030] One mode of the resist film stripper of this invention is equipped with the chamber of single wafer processing installed in said chamber for said every substrate. Said said chamber The taking-out close device of a substrate in which said resist film was formed while said each means was allotted, Ambient atmosphere purge / discharge device and a means to make said steam act on the resist film, It has the drive to which a means to make water act on said resist film, and said at least one means in a means to make pressurization carbon dioxide gas act on said resist film are made to move relatively to the front rear face of said substrate.
- [0031] The resist film stripper of this invention sets like 1 voice, and the confounding of activation sequence and the actuation spacing is carried out about each actuation part of the whole surface on the front face of said resist film, and the rear face of front of said substrate, one side, and a partial part as said time amount / spatial conditions of operating said each means and/or said each device.
- [0032] The resist film stripper of this invention sets like 1 voice, and the confounding of processing temperature and its rise-and-fall rate is carried out about each actuation part of the whole surface on the front face of said resist film, and the rear face of front of said substrate, one side, and a partial part as said temperature-conditions of operating said each means and/or said each device.
- [0033] The confounding of combination of the chemical entity to said steam and/or said water, the frequency of said supersonic wave, and the wavelength of said ultraviolet rays is carried out as said physics / chemical conditions of operating at least one of a means for the resist film stripper of this invention to set like 1 voice, and to add a chemical entity to said steam and/or said water, a means to irradiate ultraviolet rays at said resist film, and means to irradiate a RF supersonic wave at said resist film.
- [0034] The resist film stripper of this invention sets like 1 voice, and the confounding of said time amount / spatial conditions, said temperature-conditions, and said the physics / chemical conditions is carried out mutually.
- [0035] A means for the resist film stripper of this invention to set like 1 voice, and to make said steam act on the resist film has the function to contact said steam on said resist film, and the function which injects said steam on said resist film, and carries out the confounding of said contact processing and said injection processing.
- [0036] A means for the resist film stripper of this invention to set like 1 voice, and to make said steam act on the resist film has the function to make saturated steam act, and the function to make superheated steam act, and carries out the confounding of said saturated steam processing and said superheated-steam processing.
- [0037] The resist film stripper of this invention sets like 1 voice, and the confounding of the steam treatment by means to make said steam act on the resist film, and the chemical entity combination processing by means to add a chemical entity to said steam is carried out.
- [0038] The confounding of the water-injection processing by means to make water act on the steam treatment by means to set like 1 voice and to make said steam act on the resist film and said resist film of the resist film stripper of this invention is carried out.
- [0039] The confounding of the UV irradiation processing by means to irradiate ultraviolet rays at the steam treatment by means to set like 1 voice and to make said steam act on the resist film and said resist film of the

resist film stripper of this invention is carried out.

[0040] The confounding of the RF supersonic-wave superposition water exposure processing by means to irradiate a RF supersonic wave at the steam treatment by means to set like 1 voice and to make said steam act on the resist film and said resist film of the resist film stripper of this invention is carried out.

[0041] The confounding of the pressurization carbon-dioxide-gas injection processing by means to make pressurization carbon dioxide gas act on the steam treatment by means to set like 1 voice and to make said steam act on the resist film and said resist film of the resist film stripper of this invention is carried out.

[0042] The confounding of the cooling processing by means to cool the substrate with which it comes to form the steam treatment by means to set like 1 voice and to make said steam act on the resist film and said resist film of the resist film stripper of this invention is carried out.

[0043] The confounding of the steam treatment by means to make the steam treatment by means to set like 1 voice and to make said steam act on the resist film and said isopropyl alcohol steam of the resist film stripper of this invention act on the resist film is carried out.

[0044] The resist film stripper of this invention sets like 1 voice, and the confounding of the pressurization carbon-dioxide-gas injection processing by means to make pressurization carbon dioxide gas act on said resist film, and the UV irradiation processing by means to irradiate ultraviolet rays at said resist film is carried out.

[0045] By carrying out the confounding of said time amount / spatial conditions of setting like 1 voice and operating said each means and/or said each device, said temperature-conditions, and said physics / chemical conditions of the resist film stripper of this invention, said substrate front face after said resist film removal is processed, the residue and foreign matter of said resist film are removed, and the front face concerned is purified.

[0046] The resist film removal approach of this invention is technique performed in a lithography process, performs processing to which a steam is made to act on the resist film, and exfoliates said resist film according to the steam operation concerned.

[0047] The processing to which one mode of the resist film removal approach of this invention makes water act on said resist film, The processing to which an isopropyl alcohol steam is made to act on said resist film, The processing to which pressurization carbon dioxide gas is made to act on said resist film, and the processing which adds a chemical entity to said steam and/or said water, The processing which irradiates ultraviolet rays at said resist film, and the processing which irradiates a RF supersonic wave at said resist film, It has said at least one processing among the processings which cool the substrate with which it comes to form said resist film, and said resist film is exfoliated by the confounding of said at least one condition among the time amount / spatial conditions of operating said each processing, temperature-conditions, and physics / chemical conditions.

[0048] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out the confounding of activation sequence and the actuation spacing about each actuation part of the whole surface on the front face of said resist film, and the rear face of front of said substrate, one side, and a partial part as said time amount / spatial conditions of operating said each processing.

[0049] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out the confounding of processing temperature and its rise-and-fall rate as said temperature-conditions of operating said each processing, about each actuation part of the whole surface on the front face of said resist film, and the rear face of front of said substrate, one side, and a partial part.

[0050] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out the confounding of combination of the chemical entity to said steam and/or said water, the frequency of said supersonic wave, and the wavelength of said ultraviolet rays as said physics / chemical conditions of operating at least one of the processing which adds a chemical entity to said steam and/or said water, the processing which irradiates ultraviolet rays at said resist film, and the processings which irradiate a RF supersonic wave at said resist film.

[0051] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out the confounding of said time amount / spatial conditions, said temperature-conditions, and said the physics / chemical conditions mutually.

[0052] The processing to which one mode of the resist film removal approach of this invention makes said steam act on the resist film has the process which contacts said steam on said resist film, and the process which injects said steam on said resist film, and carries out the confounding of said contact process and said injection process.

[0053] The processing to which one mode of the resist film removal approach of this invention makes said steam act on the resist film has the process on which saturated steam is made to act, and the process on which

superheated steam is made to act, and carries out the confounding of said saturated steam process and said superheated-steam process.

[0054] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the chemical entity compounding operation by the processing which adds a chemical entity to said steam.

[0055] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the water-injection process by the processing to which water is made to act on said resist film.

[0056] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the UV irradiation process by the processing which irradiates ultraviolet rays at said resist film.

[0057] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the RF supersonic-wave superposition water exposure process by the processing which irradiates a RF supersonic wave at said resist film.

[0058] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the pressurization carbon-dioxide-gas injection process by the processing to which pressurization carbon dioxide gas is made to act on said resist film.

[0059] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out the confounding of the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the cooling process by the processing which cools the substrate with which it comes to form said resist film.

[0060] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out a confounding to the steam process by the processing to which said steam is made to act on the resist film, and the steam process by the processing to which said iso pull pill alcoholic steam is made to act on the resist film.

[0061] One mode of the resist film removal approach of this invention carries out the confounding of the pressurization carbon-dioxide-gas injection process by the processing to which pressurization carbon dioxide gas is made to act on said resist film, and the UV irradiation process by the processing which irradiates ultraviolet rays at said resist film.

[0062] By carrying out the confounding of said time amount / spatial conditions of operating said each processing, said temperature-conditions, and said the physics / chemical conditions, one mode of the resist film removal approach of this invention processes said substrate front face after said resist film removal, removes the residue and foreign matter of said resist film, and purifies the front face concerned.

[0063]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable operation gestalt which applied this invention is explained.

[0064] 1. Hole nature and hydrogen bond nature of the resist exfoliation resist chemical structure by the steam : a lithography process is a process which is made to paste up the resist film on a processing front face, irradiates electromagnetic wave energy through the fine structure pattern gap formed in a mask, develops a pattern using the difference of resist solubility between an exposure part and a non-irradiating part, and performs pattern etching, in order to form the fine structure of a semiconductor integrated circuit.

[0065] In photolithography, the ultraviolet rays of short wavelength are gradually used [progress / the generation of a degree of integration] with g line, i line, and ArF-F2 excimer laser. As a matter of course, the chemical structure of a resist is reformed with short wavelength-ization and is further reformed towards future X-ray and electron-beam lithography age in the future. An important thing is discerning the physical properties of the basic structure which does not change to the inside where the chemical structure of a resist is reformed fundamentally.

[0066] this invention persons pay their attention to the hole nature and hydrogen bond nature of **-SUPORIMA basic structure of a resist. The **-SUPORIMA basic structure of various photoresists, such as a resist of the current mainstream and also a resist for ARF excimers, is shown in Table 1 from the early resist KPR. The chemical structures of a principal chain and a side chain completely differ in various many ways. However, a fundamental common feature exists between the basic structures of these many ways.

[0067]

Table 1]

初代レジスト	ケイ皮酸ビニール	
～1種用レジスト	硬化シリカラン	
同上	ナトロク樹脂	
ESD用レジスト	ポリメチルメタクリレート	
同上	ポリメチレンプロペニルケトン	
同上	クロロメチルポリスチレン	
同上	ポリチレンスルファン	
同上	ポリビニルフェノール	
AFD用レジスト	階層型ポリメタクリレート	
同上	ポリブテンスルファン -ボジ型	

レジストのベースポリマー基幹構造

[0068] They are the hole nature of basic structure, and the hydrogen bond nature of a configuration radical. For the structure which is cyclic structure or has side chains, such as an alicycle radical and a phenolic group, polymer basic structure has a large gap.

[0069] Moreover, the strong configuration radical of hydrogen bond nature, for example, a phenolic group, the cull BONIRU radical, the ester group, etc. are introduced. These radicals need to be introduced, in order that a resist may respond to light energy sensitively. Moreover, a resist must have solubility in a developer and hole nature and hydrogen bond nature are physical properties required for the dissolution.

[0070] Moreover, the water permeability of a resist is larger than other organic polymers. For example, although the water permeability (Pa-cm 2-s-1-m-2) of Teflon (trademark) and polyethylene is about 3x10-11, it thinks from the base polymer basic structure (refer to Table 1) of a resist, and it is thought that the permeability of the water of a resist is larger. To the compactness of the organic polymer of structure regularity, the polymer structure of a resist is hole nature and this reason is further loved with hydrogen bond nature.

[0071] It is required that a resist should be a future and chemistry magnification mold, and addition of a

chemistry magnification component is performed. However, **-SUPORIMA basic structure governs "resist exfoliation." The description of this invention is to use the hole nature which is the fundamental physical properties of a resist, and hydrogen bond nature.

[0072] Deterioration of the resist film by the steam: The condition of the resist film pays its attention to this invention persons with a steam at the fact of changing quickly and notably. As a matter of course, physical-properties-change of swelling, separation, coagulation, etc. produces physical changes, such as softening, expansion, etc. by high temperature steam, and according to the class and steam conditions of a resist, although the modality is various, it is admitted that chemical structure-deterioration of the resist film has occurred. The contents of this deterioration are guessed as follows.

[0073] Since the basic structure of a resist base polymer has hole nature as mentioned above, the resist permeability of a steam is very large. The resist film in contact with a steam will be momentarily thrown into the high-temperature-chemistry system of reaction. Many [the chemical action of hot water / a powerful thing is known well and / the example of hydrolysis of the organic compound by high temperature hot water] In the resist chemical structure, the large side chain and light-sensitive radical of hydrogen bond nature exist. It does not stop at hydrolysis and oxidization of these radicals, but bridge formation of resist basic structure advances. [0074] An operation of saturated steam or superheated steam: Steam temperature required for processing of the resist film changes with the class and resist process conditions of a resist. Steam temperature is chosen as the fitness value of 70 degrees C - 200 degrees C. As long as the situation of a substrate allows, you may be 200 degrees C or more. In UV irradiation, superheated steam does not have the ultraviolet absorption and dispersion by Myst, and its ultraviolet-rays transparency effectiveness is high. Moreover, superheated steam is not influenced of Myst in desiccation of a resist film exfoliation front face.

[0075] Exfoliation of the swelling resist film by steam injection and a substrate: The injection force of a steam acts effective in exfoliation of the swelling resist film and a substrate. High temperature steam and Myst, and the resist film that carried out hydration and swelling by the swelling promotion component further and that has been made flexible exfoliate easily [the linear velocity of steam injection] from a substrate front face by several m/second - the 10m [/second] number. Although it depends for an exfoliation rate on the class of resist, the resist by which especially the ion implantation was carried out cannot tend to exfoliate easily. A pattern configuration is also related and there is an inclination to be hard to exfoliate when especially an aspect ratio is large. Such resist physical properties and substrate structure are taken into consideration, and the linear velocity and injection time of injection are controlled. In order not to give a damage to the fine structure of an exposure with resist exfoliation, it is important to control injection linear velocity.

[0076] Contact and injection of a steam: The equipment which can combine the step which a steam is made to contact the resist film and is deteriorated, and the step which injects a steam on the resist film which deteriorated and exfoliates on it is required.

[0077] The surface structure exposed by resist exfoliation does not have slight damage, either, and must be protected. While the injection force of the number of linear velocity, and number [1m //second / - a 10m //second / number] steam is powerful and effective in resist exfoliation, a possibility of giving a damage to a device front face has it. After advancing resist film deterioration in a contact step, 2 step processing in which it exfoliates at a short-time injection step is effective. Especially, it is suitable for removal of the ion implantation resist film with a slow deterioration rate, and resist film removal in the front face where a structure aspect ratio is large.

[0078] Resist exfoliation only by injection of saturated steam: this invention persons hit on an idea to exfoliate the resist film only by injection of the steam containing a drop, i.e., saturated steam, without passing through two steps, contact of a steam, and injection, as mentioned above.

[0079] After specifically carrying out patterning of the SiO₂ film 43 on a substrate 42 as shown in drawing 1 for example, face removing the resist film 44, and the injection nozzle 41 of a steam is made to counter the resist film 44, a steam is injected, and the resist film 44 is exfoliated. The temperature of the saturated steam in the attainment part of a steam, i.e., the surface part of the resist film 44, is made for 70 degrees C - 100 degrees C to turn into 75 degrees C - 85 degrees C preferably as injection conditions at this time. It is because the injected steam will turn into saturated steam of the suitable drop content for resist exfoliation by the surface part of the resist film 44 if this is adjusted to the temperature requirement concerned. And in the example of illustration, distance in the front face of the resist film 44 was set to 10mm from the injection nozzle 41 as an example which becomes in the temperature requirement concerned. Moreover, it is made for less than

10kg/cm² of steam injection pressures which can be set at least to the point of an injection nozzle 41 to become 1-2kg/cm² preferably. This is because there is a possibility of having a bad influence on the device member formed on the injection nozzle 41 or the substrate 42 when the pressure concerned exceeds 10kg/cm².

[0080] The processing which uses for a contact step the resist deterioration promotion component content steam stated to the following knot, and uses a pure-water steam for an injection step is effective in prevention of the damage of a metal wiring front face.

[0081] Resist deterioration promotion component: The physical properties structural deterioration by high temperature steam admitted that the component which promotes deterioration was made to contain and it could accelerate in a steam. Although especially the resist film hardened by the ion-implantation treatment process is very difficult to exfoliate, quick exfoliation will be attained if a promotion component contains with a steam. Since the contents of the promotion component change with classes of resist, it is necessary to choose them separately. Moreover, it is necessary to consider the chemical action of protection of the structure substrate after resist exfoliation, for example, the metal front face of a metal wiring substrate.

[0082] The oxidizing substance is effective as a promotion component of bridge formation or oxidation. For example, a hydrogen peroxide also makes the ion-implantation processing resist film deteriorate and exfoliate for a short time. It is thought that it is based on the oxidation of the chemical bond of the resist by powerful radical reaction. Ozone water is also effective as a promotion component of oxidation.

[0083] as other oxidizing substances -- Cl₂-H₂O, Br₂-H₂O, I₂-KI, NaClO, and NaClO₄, KMnO₄ and K₂CrO₇, Ce (SO₄)₂, etc. are chosen.

[0084] Alkali is a powerful promotion component. For example, the caustic alkali water solution of 10-12 is preferably used eight to about 14 with a pH value. It has wettability and permeability in a resist front face, and a removal operation becomes quick. As alkali, KOH, NaOH, and NaCO₃ and calcium (OH)₂, Ba (OH)₂, NH₄OH, TMAH, etc. can use.

[0085] Concretely, using KOH of alkali as a resist deterioration promotion component, by the technique shown in drawing 1, when carrying out the ion implantation of the impurity (As), the removal rate at the time of removing the resist film used as a mask was investigated. A measurement result is shown in drawing 2. Here, an axis of abscissa is the concentration (% of the weight) of KOH, and an axis of ordinate is a removal rate (second). Thus, a removal rate is so quick that KOH concentration is high, and it turns out that efficient resist removal is realized. However, if KOH concentration exceeds a certain amount of value, in order to be anxious about the bad influence to a device ingredient, it is thought that below 0.1 (% of the weight) extent is appropriate.

[0086] An acid and oxidizing acid are the promotion components of deterioration. For example, H₂SO₄ makes a resist construct a bridge strongly. H₂ -- SO₄, HNO₃, HClO, HClO₄, HCl, HF, etc. can use.

[0087] While a surface active agent has an interface osmosis operation, it has the surface action to which the removed resist flake prevents carrying out the reattachment to a front face. An anion [as / whose contact angle over a resist front face is 20 or less degrees preferably 30 or less degrees as a surface active agent], a cation, and a nonionic surface active agent are chosen.

[0088] 2. The decomposition test data based on the ultraviolet rays of a photoresist is shown in the decomposition table 2 of the resist by the resist exfoliation (1) ultraviolet rays by ultraviolet rays. Photoresist photodissociation can be carried out using Xe excimer lamp (wavelength of 172nm) as an ultraviolet ray lamp. However, catabolic rate is small in order to apply to the process which removes a resist. Although the attempt which ozone is made to exist in high concentration and is accelerated occurs, practical use has much difficulty.

[0089]

[Table 2]

フォトレジストの紫外線による分解

フォトレジスト	紫外線照射時間 秒	膜厚減少 μm	分解速度 μm/秒	理論分解速度 μm/秒	量子効率 %
ポジ型レジスト 膜厚1400μm	2700	700	0.26	0.12	47

Xeエキシマ光源 : 波長172nm, 照射光量 : 光源窓底板外側において 10mW/cm²

試料面照射条件 : 光源とレジスト表面間は空気層[距離=2mm], 表面温度80°C

[0090] this invention persons pay their attention to deterioration of the resist by ultraviolet rays. Not resist

decomposition but resist exfoliation is meant. Since an ultraviolet-rays photon has powerful bridge formation or a promotion operation of oxidization, the metamorphosis of a resist is powerful. A crowdedness effect with the metamorphosis of a steam is used. Moreover, since resist permeability is large, ultraviolet rays reach the boundary layer of a resist/substrate enough. It is a powerful osmosis operation. Deterioration of a boundary layer leads to the exfoliation effectiveness directly.

[0091] 3. Illustrate the principle Fig. of a steam feeder to steam feeder drawing 3 . The superheater 3 and the heating block 4 for overheating for the evaporator 1 for saturated steam generating and the heating block 2 for evaporation, and superheated-steam generating are arranged between the amount pump 5 of steady flow, and the pressure-control needle valve 6. The internal pressure of this steam generation system is measured by the pressure gage 7. Saturated steam temperature and superheated-steam temperature are measured with thermometers 8 and 9. The heat transfer area of an evaporator 1 is designed so that the burnout point conditions of an ebullition characteristic curve may be satisfied.

[0092] The change of a pure-water steam and a promotion component content steam: Open the bulb 10 for ultrapure water Rhine at the time of steam generating of ultrapure water, and open the bulb 11 for water-solution Rhine at the time of steam generating containing a promotion component.

[0093] The change of saturated steam and superheated steam: Don't supply a heating value to the heating block 4 for overheating at the time of saturated steam supply, but a superheater 3 only serves as a steam path at this time. At the time of superheated-steam supply, a heating value is supplied to the heating block 4 for overheating, and it overheats it with a superheater 3.

[0094] The change of steam contact and steam injection: Open the introductory bulb 12 for the case where a steam is introduced into the processing chamber 15. When injecting a steam on a processing front face, the steam injection bulb 13 is opened and a steam is injected on the processing front face 16 from the steam injection nozzle 14.

[0095] The control condition of the steam supply to Table 3 is illustrated. The conditions of a steam injection nozzle are illustrated to Table 4. Nozzle dimensions, a water vapor content, and jet velocity are designed by arbitration so that the purpose may be suited.

[0096]

[Table 3]

水蒸気供給の制御条件

水供給量と熱量 ml/秒	飽和水蒸気発生条件			過熱水蒸気発生条件		
	KWH	内圧 Kg/cm ²	温度 °C	水蒸気量 L/秒	内圧 Kg/cm ²	温度 °C
1.5	3.9	1.0	100	2.55	—	—
1.5	3.9	2.0	120	2.69	1.00	120
1.5	4.0	3.6	140	2.83	1.00	140
1.5	4.0	6.0	160	2.96	1.00	160

水供給量温度 : 20°C 、 热量 : ネット値(放熱ロスを除外)

飽和水蒸気 : 100~160°C の場合のみ例示

過熱水蒸気 : 100°C 鮑和の過熱水蒸気発生の場合のみ例示

[0097]

[Table 4]

水蒸気噴射ノズルの条件例

水蒸気量 L/秒	ポイントノズル		ラインスリットノズル	
	ノズル形状	水蒸気噴射線速度 m/秒	ノズル形状	水蒸気噴射線速度 m/秒
2.55	内径 5mm	120	200mm×0.5mm	52
2.55	内径10mm	32	200mm×1.0mm	13

[0098] 4. Selection of the ultraviolet-rays wavelength of the lamp used for an ultraviolet-rays reactor ultraviolet-rays reactor and a time amount property is an important technical element.

[0099] Selection of ultraviolet-rays wavelength: Energy becomes size and the permeability of an exposure

ambient atmosphere becomes smallness, so that ultraviolet rays serve as short wavelength. Ultraviolet-rays wavelength must be selected so that permeability may be satisfied.

[0100] The relation of the light absorption cross section and light transmittance of a molecule which exists in an ambient atmosphere is given by (1) formula. The logarithm and distance of permeability serve as proportionality. Artificers make transparency distance an index 50%. Transparency distance is given by (2) formulas this 50%. The relation of ultraviolet-rays wavelength and 50% transparency distance of the air acquired by (2) types or observation, water, and a steam is shown in Table 5. For example, 50% transparency distance of the air of ultraviolet rays with a wavelength of 172nm is acquired from the light absorption cross section (0.259×10^{-19} molecularity / cm²) of oxygen with 3.1mm, and on the other hand, an actual measurement is obtained with 2.2mm and is mostly in agreement.

[0101]

$$\Delta CL = \ln(I_0/I) \dots (1)$$

delta: The light absorption cross section (molecularity / cm²), O₂ -- 0.259×10^{-19} C: Molecule concentration (molecule partial pressure)

L: Transparency distance (cm)

I₀/I: Light transmittance = incident light reinforcement / transmitted light reinforcement ... (2)

$$\Delta CL_{50} = \ln(100/50)$$

L₅₀: 50% transparency distance [0102]

[Table 5]

紫外線波長と空気・水・水蒸気の50%透過距離

エキシマ紫外線ランプ	波長	エネルギー	50%透過距離		
			空気	水	水蒸気
	nm	eV	mm	mm	mm
Xeエキシマランプ	172	7.21	3		
ArClエキシマランプ	175	7.08	6	<10	<10
	185	6.70	40	10	$>1 \times 10^4$
KrIエキシマランプ	191	6.49	100	28	
ArFエキシマランプ	193	6.42	>100	42	
KrBrエキシマランプ	207	5.99		>100	
KrClエキシマランプ	222	5.58			
低圧水銀ランプ	185・254				
i線ランプ	365	3.41			

[0103] Selection of time-response nature: Select an ultraviolet ray lamp by any ultraviolet treatment shall be performed between a mold and a stationary mold at the moment. An ultraviolet-rays excimer lamp can be used for mold processing at the moment. The light is switched on and a steady state is reached in several seconds. It is suitable for the sequential process of the second unit time amount in sheet mold ultraviolet treatment. A low-pressure mercury lamp, i line lamp, etc. can be used for stationary mold processing. It is henceforth stable although several 10 minutes is taken to switch on the light and to reach a steady state.

[0104] 5. Single-wafer-processing resist exfoliation equipment (1) equipment-configuration single-wafer-processing resist exfoliation equipment consists of a steam treatment chamber and an ultraviolet ray lamp chamber. When a substrate front face and a steam injection nozzle move relatively into the chamber which has a substrate taking-out close device, an ambient atmosphere purging machine style, and an effluent device, it has the drive by which a sweep is carried out, and an injection side arranges a point nozzle or the Rhine slit nozzle, and is constituted.

[0105] The single-wafer-processing resist exfoliation equipment which has a spin rolling mechanism in drawing 4 is illustrated. This equipment consists of a steam treatment chamber 23 equipped with the spin rolling mechanism 22 which rotates a substrate 21, and a lamp chamber 26 which contains an ultraviolet ray lamp 24 and has the quartz aperture plate 25. The gas inlet 27 and the discharge duct 28 to a chamber attach.

[0106] When introducing a steam into a processing chamber from the steam feeder 31 (equipment shown in drawing 3), the steam installation bulb 12 is opened. When injecting a steam on a processing front face, the steam injection bulb 13 is opened and a steam is injected on the processing front face of a base 21 from the steam injection nozzle 14.

[0107] The steam injection nozzle 14 showed the case where the line ZURITTO nozzle had been arranged in the diameter direction. The method which drives a spot nozzle to radial, or moves or fixes some nozzles in a suitable distance may be used. Whenever [spray angle / of a nozzle], injection distance, and the degree of steam injection **** are optimized from various fields, such as a surface structure, damage protection, etc. of the processing purpose and a substrate.

[0108] The steam treatment chamber 23 is kept warm. A steam is condensed small [every] with a chamber wall, and is useful to washing of a wall. Thus, the inside of a chamber is always maintained by clarification.

[0109] The gas inlet 27 to a chamber is used for the chamber ambient atmosphere permutation at the time of substrate taking-out close. Moreover, a component effective in processing is used also for the purpose added in an ambient atmosphere. The discharge duct 28 is good to have the structure to cool.

[0110] (2) Quenching of the physical exfoliation promotion resist film (quenching) : although omitted by drawing 4, a carbon-dioxide-gas injection nozzle is arranged on a substrate front face, carbon dioxide gas can be blown off, a dry ice grain can be injected on a substrate front face, and quenching (quenching) of the resist film can be carried out. It contracts and solidifies and the resist film which it was heated and was swollen exfoliates from a substrate. It is admitted according to the class of resist that such quenching promotes exfoliation.

[0111] High-speed spin rotation: Exfoliation is promoted, when using a spin rolling mechanism and setting a rotational frequency to 2000 or more rpm. Especially, ***** is promoted when the steam injection effectiveness is weak at a periphery.

[0112] 6. A resist exfoliation process, the continuation-ized resist exfoliation process of the surface purification process after exfoliation, and the surface purification process after resist exfoliation can be made into a continual process. From resist film exfoliation equipment, the change to a surface purge is easy after resist film exfoliation.

[0113] Resist exfoliation equipment and the surface purge after resist exfoliation are changed to arbitration by using further water-solution Rhine 11 of the steam feeder of drawing 3 as the change system of exfoliation promotion solution Rhine 11A and surface purification solution Rhine 11B. Since a steam and ultraviolet-rays superposition processing shorten effectively the both sides of exfoliation time amount and purification time amount, it can realize unification, without falling a throughput.

[0114]

[Example] Hereafter, many examples describe the concrete gestalt of invention implementation. Although the publication is omitted in each example, a resist desquamative state is based on optical microscope observation of the stripped plane for every injection time.

[0115] (Example 1) The example of the resist film exfoliation by the pure-water steam is shown.

sample: -- it has exfoliated in the resist film steam:pure-water steam exfoliation result:table 6, and 30 seconds - injection 1 minute formed on the resist film drawing 5 (b) dry etching gate electrode (polish recon film) formed on the drawing 5 (a) dry etching thermal oxidation film.

[0116]

[Table 6]

水蒸気効果と剥離結果

純水水蒸気	噴射時間		
	15秒	30秒	1分
酸化膜ドライエッキング表面	100°C飽和水蒸気	部分的残存	完全剥離
ゲート電極エッキング表面	100°C飽和水蒸気	部分残存	完全剥離

水蒸気量: 2.55L/秒、ポイントノズル: 内径10mm、32m/秒

[0117] (Example 2) The example of the resist film exfoliation by the promotion component content steam is shown. Ion-implantation processing of the resist film is carried out, and it is known that exfoliation is very difficult.

[0118] sample: -- as shown in drawing 5 (c) silicon thermal oxidation film etching, lower layer silicon substrate HEION impregnation ion notes entry-condition:acceleration energy 80KeV, the dose 6x1015/ccm2 promotion component content steam:promotion component of Lynn, alkali (KOH), and the surfactant exfoliation result:table 7, it has exfoliated in steam injection 2 minutes. Although adhesion of an exfoliation fragment suited the front face after exfoliation slightly when a deterioration promotion component was alkali, in the case

of an alkali + surfactant, an exfoliation fragment is not accepted at all.

[0119]

[Table 7]

変質促進成分の効果と剥離結果

変質促進成分	噴射時間	
	1分	2分
酸化膜エッジ+イオン注入表面 アルカリ	部分的残存	完全剥離(剥離断片付着)
酸化膜エッジ+イオン注入表面 アルカリ+界面活性剤	部分的残存	完全剥離(剥離断片なし)

[0120] (Example 3) The example of the resist film exfoliation by the promotion component content steam is shown further.

[0121] sample: -- after drawing 5 (d) silicon thermal oxidation film wet etching and negative-resist film drawing 5 (e) metal wiring etching, from the front face of the thermal oxidation film, complete avulsion was carried out in 1 minute by steam injection of positive-resist film promotion component content steam:promotion component, hydrogen-peroxide, and surfactant exfoliation result:deterioration promotion component content, and complete avulsion was carried out in 2 minutes also on the metal wiring ethyne good ion-implantation front face inferior to detachability.

[0122]

[Table 8]

変質促進成分の効果と剥離結果

変質促進成分	噴射時間		
	30秒	1分	2分
酸化膜エッジ+エッチング表面 過酸化水素	部分的残存	完全剥離	
金属配線エッジ+イオン注入表面 過酸化水素	部分的残存	完全剥離	

[0123] (Example 4) The example of 2 step steam treatment of a metal wiring front face is shown.

The purpose of 2 step processing: It is the purpose which avoids the chemical damage of metal wiring. A promotion component is not used when a resist exfoliates using a promotion component when the resist covers the metal wiring front face, and a metal wiring front face is exposed.

[0124] contents [of 2 step processing]: -- 2nd step (steam injection processing) pure-water steam use exfoliation result [of the 1st step (steam contact processing) alkali content steam use]: -- it is shown in Table 9. The resist was removed by the steam treatment for the 2nd step 30 seconds, and there was no metal wiring damage. As a comparison, when [this] the case of only alkali content steam treatment was shown, injection time 2 minutes were needed and the damage was looked at by metal wiring of the front face after resist removal.

[0125]

[Table 9]

デバイスの2ステップ水蒸気処理効果

処理ステップ	第1ステップ 水蒸気接触処理	第2ステップ 水蒸気噴射処理	レジスト除去状況	
			【金属配線の状況】	
条件	水蒸気の種類 除去促進成分 水蒸気温度 処理時間	飽和水蒸気 アルカリ含有 100°C 1分	飽和水蒸気 促進成分なし 100°C 30秒	処理時間1分30秒で除去 【金属配線ダメージなし】
比較	水蒸気の種類 除去促進成分 水蒸気温度 処理時間	第1ステップなし アルカリ含有 100°C 2分	飽和水蒸気 アルカリ含有 100°C 【金属配線ダメージあり】	噴射時間2分で除去

[0126] (Example 5) The example of high-temperature-steam processing is shown about the ion-implantation resist film with difficult exfoliation.

Sample: Drawing 5 (c) silicon thermal oxidation film etching, lower layer silicon substrate HEION impregnation ion notes entry-condition: acceleration energy 80KeV, and the dose $6 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ exfoliation result of Lynn are shown in Table 10. In 100-degree-C saturated steam processing of conditions 1, it is unremovable for injection at least 10 minutes. It was removable in injection processing 1 minute with 120-degree-C saturated steam processing of conditions 2 for contact processing 2 minutes. It was removable in injection processing 30 seconds with 140-degree-C superheated-steam processing after [of conditions 3] 130-degree-C saturated steam processing 30 seconds. The deterioration effectiveness by elevated-temperature saturated steam and the exfoliation effectiveness by elevated-temperature superheated steam are accepted.

[0127]

[Table 10]

イオン注入レジスト除去の高温過熱水蒸気効果

処理ステップ	第1ステップ	第2ステップ	レジスト除去状況
	水蒸気接触処理	水蒸気噴射処理	
条件1 水蒸気の種類	第1ステップなし	飽和水蒸気	
水蒸気温度		100°C	
処理時間		10分	10分噴射で除去できず
条件2 水蒸気の種類	飽和水蒸気	飽和水蒸気	
水蒸気温度	120°C	120°C	
処理時間	2分	1分	処理時間 9分で除去
条件3 水蒸気の種類	飽和水蒸気	過熱水蒸気	
水蒸気温度	130°C	140°C	
処理時間	30秒	30秒	処理時間 1分で除去

[0128] (Example 6) About the ion-implantation resist film with difficult exfoliation, the example of a steam and ultraviolet-rays superposition processing is shown.

Ultraviolet ray lamp: KrI excimer lamp The amount of wavelength UV irradiation of 191nm: 10 mW/cm² (processing front face)

An exfoliation result is shown in Table 11. It was removable in injection processing 1 minute after [of 100 degree-C saturated steam processing of conditions 1, and UV irradiation processing] 2 minutes. It was removable in injection processing 30 seconds after [of 120 degree-C saturated steam processing of conditions 2, and UV irradiation processing] 30 seconds.

[0129]

[Table 11]

イオン注入レジスト除去の紫外線照射重畠効果

処理ステップ	第1ステップ	第2ステップ	レジスト除去状況
	水蒸気接触処理	水蒸気噴射処理	
条件1 水蒸気の種類	飽和水蒸気	飽和水蒸気	
水蒸気温度	100°C	100°C	
処理時間	2分	1分	処理時間 3分で除去
条件2 水蒸気の種類	飽和水蒸気	過熱水蒸気	
水蒸気温度	120°C	130°C	
処理時間	30秒	30秒	処理時間 1分で除去

[0130] (Example 7) The example of continuation-izing of a resist exfoliation process and the surface purification process after exfoliation is shown.

Ultraviolet ray lamp: KrI excimer lamp The amount of wavelength UV irradiation of 191nm: 10 mW/cm² (processing front face)

[0131] Resist exfoliation step: The 1st step steam contact and the 2nd step steam injection perform resist exfoliation using the saturated steam of the temperature which is adapted for various resist processings, superimposing UV irradiation.

[0132] Washing step: Supply each drug solution serially from a penetrant remover supply line, and generate a drug solution content steam. First, fluoric acid and hydrogen-peroxide content saturated steam are injected on a substrate front face, and a metal and the organic substance are removed. A particle is removed by the injection force of steam Myst at this time. Subsequently, rare fluoric acid content saturated steam is injected on a substrate front face. For example, the silicon front face of a substrate surface contact hole serves as BEYA silicon. Finally, the steam of pure water is injected and washed. This drug solution formula is chosen as arbitration according to the processing purpose.

[0133] Desiccation step: Since superheated steam does not contain Myst, quick desiccation can be performed. As for superposition of UV irradiation, finishing of surface purification is attained with promotion of desiccation.

[0134] Exfoliation result: Both resist removal and surface purification were attained completely.

[0135]

[Table 12]

レジスト剥離プロセスと剥離後表面浄化プロセスの連続化

処理ステップ	第1・第2段階	洗浄ステップ	乾燥ステップ
水蒸気処理		水蒸気処理	水蒸気処理
紫外線照射重量		紫外線照射重量	紫外線照射重量
水蒸気の種類	飽和水蒸気		
水蒸気温度	100~140°C		
処理時間	各レジスト対応		
水蒸気の種類		飽和水蒸気	
水蒸気温度		100~140°C	
洗浄液の種類		フッ酸・過酸化水素	希フッ酸
洗浄時間	15秒	15秒	10秒
水蒸気の種類			過熱水蒸気
水蒸気温度			120~140°C
乾燥時間			10秒
空素導入時間			10秒

[0136] - The many examples-this invention persons who caught this invention from other viewpoints realized the technique which exfoliates the resist film using a steam as mentioned above, and established the technique which superimposes the facilitatory effect and the UV irradiation effectiveness of a chemical entity on this.

[0137] In parallel to this, this invention persons specifically present further the technique of closing exfoliation if certain and quick, application of an exfoliation operation, and by carrying out the confounding of the actuation of an exfoliation device precisely about time amount / spatial condition, temperature-conditions, and physicochemical conditions. That is, what the exfoliation technique of the resist film is caught from a new viewpoint of taking said each confounding mode into consideration, and the technique concerned is materialized more, and is grasped actually is made possible.

[0138] 1. Processing conditions are regularly set to the general confounding of processing conditions in many cases. However, a membranous exfoliation phenomenon is a phenomenon of a breakdown of the steady state of adhesion. Therefore, exfoliation is essentially an unsteady phenomenon. For example, although the resist film is swollen and hydrated according to an operation of a steam, an exfoliation phenomenon is not reached in continuation of the physical chemistry operation. The physical operation of injection must change and it must divide. Thus, in exfoliation processing, various conditions need to be each other interwoven with in unsteady.

[0139] A confounding is not the mere intersection of different conditions. A confounding means a means, prediction of a result, and the thing of the condition arrangement on condition of grasp. The contents are an interruption condition design, an inversion condition design, a fluctuation condition design, etc. It is the technique of producing effectiveness by the confounding of such processing conditions.

[0140] Especially the greatest reason the confounding of processing conditions is required is that the sanctuary that protection of the fine structure organization of an exfoliation exposure front face must be secured by the resist film exfoliation technique exists. In an exfoliation process, a resist film surface and a fine structure side live together temporarily. On the other hand, conditions effective in exfoliation turn into damage conditions of a

fine structure side. In order to reconcile exfoliation and fine structure side protection, the confounding of processing conditions is required.

[0141] 2. The mode which carries out a confounding to the concrete mode (1) time amount of the confounding of processing conditions / mode time amount target of a spatial confounding makes sequence of making two conditions and devices of A-B operating for example, A->B sequence, A-<B sequence, or AB coincidence, and sets operating time as each A-B. The mode which carries out a confounding spatially is taken as the case where it is - partial front face, when for example, a processing front face is the whole surface and it is - one side.

[0142] (2) Let the parts which make mode heating / cooler style of a temperature-confounding operate be the whole surface, one side, and the partial front face on the front face of processing. For example, it combines like one side heating piece side cooling. A preheating, rapid heating, precooling, or quenching is set up. That is, there is also time amount / a mode which carries out a confounding spatially about application of temperature.

[0143] (3) It is a mode called physicochemical presentation combination and concentration combination of the mode chemical entity of a confounding, and the time amount / spatial confounding of chemical entity application. It is the mode which combines the exposure of a RF supersonic wave and ultraviolet rays. As mentioned above, it is the mode which can carry out the confounding of the above (1), (2), and (3), respectively.

[0144] 3. The condition confounding which illustrates the concrete contents of a confounding below the concrete contents of the confounding of processing conditions is not limited to this instantiation.

[0145] (1) The confounding of steam contact and steam injection (time condition confounding)

Time amount is required for the resist film to swell and hydrate according to the chemical action of a steam. This process has good static contact processing of a steam. When the resist film deteriorates with a steam, the injection force of a steam is required. That is, it is necessary to set a time interval and to combine a steam contact process and a steam injection process. This example is the above-mentioned example 4, and is regarded as a confounding of steam contact, injection, and alkali.

[0146] (2) The confounding of saturated steam processing and superheated-steam processing (time and temperature physicochemical condition confounding)

Saturated steam gives humid conditions and superheated steam gives elevated-temperature desiccation conditions. For example, the confounding of 100-degree-C saturated steam processing process and the 100-degree-C saturation - 150-degree-C superheated-steam processing process is carried out. In 100-degree-C saturated steam processing process, swelling and hydration of the resist film advance. In 100-degree-C saturation - 150-degree-C superheated-steam processing process, the adhesion boundary of the resist film is dried and this acts as boundary exfoliation force. Therefore, it is effective to combine 100-degree-C saturated steam processing process and 100-degree-C saturation - 150-degree-C superheated-steam processing process with a suitable time interval. Moreover, the superheated-steam processing process uses and is effective in the desiccation process after exfoliation - washing process termination. This example is the above-mentioned example 5, and is regarded as a confounding of saturated steam and superheated steam.

[0147] (3) The confounding of steam treatment and chemical entity content steam treatment (physicochemical and time condition confounding)

The fact that deterioration of the resist film is promoted with a chemical entity content steam is already clarified. For example, the steam which added the alkali component exfoliates the resist film quickly. However, when the fine structure is for example, a metal wiring front face, wiring materials (especially aluminum), such as aluminum and copper, are etched into alkali, and receive damage. In this case, the chemical injury of aluminum can be decreased by using the steam containing a certain kind of surfactant to extent which does not pose a problem daily. This example is the above-mentioned examples 2 and 3, and is regarded as a confounding of alkali and a hydrogen peroxide.

[0148] (4) The resist exfoliation effectiveness of the exfoliation liquid of the confounding IPA-water-salts system of steam treatment and isopropyl alcohol (IPA) steam treatment is known. The gas-liquid interface operation of IPA is famous as MARANGONI effectiveness. Artificers found out that an IPA steam had a resist exfoliation facilitatory effect in steam ****. Since IPA is an organic chemistry component which does not act on the charge of facing at all, it can use without damage on a metal wiring front face.

1 of a confounding mode : (time / physicochemical condition confounding)

The confounding of steam treatment and the IPA steam treatment is carried out in time.

2 of a confounding mode : (physicochemical condition confounding)

The confounding of IPA steam treatment, i.e., the presentation of a chemical entity, is carried out.

[0149] (Example 8) About the resist film of various kinds, the confounding effectiveness of the IPA steam treatment in steam treatment was investigated. The confounding processing conditions shown in the following table 13 have attained resist film exfoliation in 1 minute - 2 minutes.

[0150]

[Table 13]

IPA蒸気処理の交絡処理条件

交絡処理	交絡時間配分	レジスト除去時間
交絡態様の 1 第1ステップ 水蒸気処理	0.4	1分～2分
	0.2	
	0.4	
交絡態様の 2 IPA含有水蒸気処理	—	1分～2分

交絡時間配分：全処理時間に対する交絡処理時間の比

IPA含有水蒸気：IPA/水蒸気=0.1/1.0(容積比)

水蒸気:120°C飽和水蒸気、2.5～5L/秒 (基板スピンドル回転条件)

[0151] (5) There are resist film which can fully exfoliate by the injection force of a steam after steam treatment, water-injection processing, and the confounding steam treatment of high frequency supersonic-wave superposition, and resist film which needs time amount for exfoliation by the injection force of a steam. In the case of the latter, the confounding of water-injection processing is effective. In the same injection quantity, the collision force of water is larger than a steam in proportion to the mass difference of figures triple [about]. Moreover, the exfoliation operation by the resist softened at steam temperature carrying out cooling hardening by water injection works.

[0152] High-pressure pressurization water, i.e., a jet stream, is used for the application which cuts a silicon wafer, or the application of Metz of a surgical operation. While, as for pressurization water injection, any firm film can exfoliate, the damage protection conditions on the front face of micro processing must be held enough. Therefore, the linear-velocity design of water injection is important because of relaxation of a pressure and injection-quantity conditions, i.e., fine structure protection.

[0153] 1 of a confounding mode : (temperature physicochemical condition confounding)

Water-injection processing is performed by the pressure eased after steam contact processing. The confounding effectiveness of a high-temperature-chemistry operation of a steam and a cooling operation of pressurization water is acquired.

[0154] 2 of a confounding mode : (temperature spatial condition confounding)

Steam injection processing is performed at one side of a spin rotation front face, and water-injection processing is performed at other one side. The temperature amplitude of heating and cooling is given to a front face in the cycle of a rotational frequency. The exfoliation operation as the above also with this same confounding mode works.

[0155] 3 of a confounding mode : (physicochemical condition confounding)

In 1 of a confounding mode, or 2, water-injection processing is performed using a RF supersonic-wave nozzle. It carries out on the conditions which are superimposed on the injection force and the ultrasonic force, and ease each reinforcement for detailed circuit structure maintenance since the exfoliation force is large.

[0156] (Example 9) About the resist film of various kinds, the confounding effectiveness of water-injection processing and RF supersonic-wave superposition was investigated to steam treatment. The confounding processing conditions shown in the following table 14 have attained resist film exfoliation in 1 minute - 2 minutes.

[0157]

[Table 14]

水噴射処理および高周波超音波重畳の交絡

交絡処理	交絡時間配分	レジスト除去時間
交絡態様の1 第1ステップ 水蒸気接触 第2ステップ 水噴射	0.5 0.5	1分～2分
交絡態様の2 片面水蒸気噴射 片面水噴射	同時 同時	1分～2分
交絡態様の3 片面水蒸気噴射 片面水噴射-高周波超音波重畠	同時 同時	1分～2分

水蒸気:120°C飽和水蒸気、2.5～5L/秒 (基板スピンドル回転条件)

[0158] (6) Special effectiveness has the confounding effectiveness of ***** of steam treatment and pressurization carbon-dioxide-gas injection processing besides the same cooling hardening effectiveness as the confounding of water-injection processing. The temperature of the dry ice particle generated by pressurization carbon-dioxide-gas injection is minus 55degree C. By carbon-dioxide-gas injection, it crystallizes and the moisture which has permeated the adhesion boundary of the resist film by steam treatment expands at a moment. That is, the ice-needles effectiveness by freezing of moisture occurs, and it works as powerful exfoliation force.

[0159] 1 of a confounding mode : (temperature-time / physicochemical condition confounding)
steam treatment and pressurization carbon-dioxide-gas injection processing -- the time -- **-alternation -- repeating -- the time -- heating and cooling -- the exfoliation operation by the temperature amplitude works. It is because an expansion coefficient changes with matter. For example, silicon is $0.076 \times 10^{-4}/\text{K}$, and in a setting organic substance, coefficient of linear expansion is $2.2 - 5.0 \times 10^{-4}/\text{K}$, and it has the difference of figures double [about 1]. The difference of the coefficient of linear expansion of a silicon substrate and the resist film serves as boundary-layer-separation force with the temperature amplitude of about 150 degrees C.

[0160] 2 of a confounding mode : (temperature-spatial / physicochemical condition confounding)
When performing steam injection processing at one side of a spin rotation front face and performing pressurization carbon-dioxide-gas injection processing at other one side, the temperature amplitude of heating and cooling is given to a front face in the cycle of a rotational frequency. The exfoliation operation as the above also with this same confounding mode works.

[0161] 3 of a confounding mode : (temperature-spatial / physicochemical condition confounding)
A temperature gradient is given to a resist side and the interface of a substrate, when performing steam injection processing by the resist side side which carries out spin rotation and performing pressurization carbon-dioxide-gas injection processing by the rear-face side. The exfoliation operation as the above also with this same confounding mode works.

[0162] (Example 10) About the resist film of various kinds, the confounding effectiveness of pressurization carbon-dioxide-gas injection processing was investigated to steam treatment. The confounding processing conditions shown in the following table 15 have attained resist removal in 1 minute - 2 minutes.

[0163]

[Table 15]

加圧炭酸ガス噴射処理の交絡

交絡処理	処理時間配分	レジスト除去時間
交絡態様の1 水蒸気噴射 5秒/回 炭酸ガス噴射 5秒/回	交互 交互	1分～2分
交絡態様の2 片面水蒸気噴射 片面加圧炭酸ガス噴射	同時 同時	1分～2分
交絡態様の3 表面水蒸気噴射 裏面加圧炭酸ガス噴射	同時 同時	1分～2分

水蒸気:120°C飽和水蒸気、2.5～5L/秒 (基板スピンドル回転条件)

[0164] (7) The confounding of steam treatment and substrate cooling processing (temperature-condition confounding)

Steam treatment of the resist front face is carried out supporting a processing substrate on a cooling plate. A cooling plate may be cooled by which methods, such as a thermoelectric-cooling method, fluorine oil refrigerant circulation cooling system, pressurization carbon-dioxide-gas jet aeration cooling system, etc. by the Peltier device. A cooling operation of water injection and high-pressure carbon-dioxide-gas injection, the same confounding effectiveness, and an exfoliation operation work.

[0165] (Example 11) About the resist film of various kinds, the substrate cooling effect in steam treatment was investigated. Since the confounding sequence and confounding time amount of a steam injection step and a substrate cooling step change with classes of resist, the large conditions of effectiveness are chosen. The confounding processing conditions shown in following Table 16 are the example, and have attained resist removal in 1 minute - 2 minutes.

[0166]

[Table 16]

基板冷却の交絡

交絡処理	処理時間配分	レジスト除去時間
交絡態様の1 基板冷却ステップ	0.5	1分～2分
	水蒸気噴射ステップ	0.5
交絡態様の2 表面水蒸気噴射(120°C飽和)	0.5	1分～2分
	裏面基板冷却	0.5

水蒸気:120°C飽和水蒸気、2.5~6L/秒 (基板スピンドル回転条件)

基板冷却:ペルチエ素子電子冷却方式、基板温度-10°C

[0167] (8) The confounding of steam treatment and UV irradiation processing (physicochemical condition confounding)

When it superimposes on steam treatment, 50% transparency distance of steams uses ultraviolet rays 2mm or more. Superimposing on superheated-steam processing is efficient. Since superheated steam does not contain Myst, it does not have the scattering loss of ultraviolet rays. Extent which gives deterioration by photochemistry operation to a resist adhesion side is enough as the ultraviolet-rays quantity of light and irradiation time. This example is the above-mentioned example 6, and is regarded as a confounding of a steam and ultraviolet rays.

[0168] (9) The confounding of high-pressure carbon-dioxide-gas processing and UV irradiation processing (physicochemical condition confounding)

In a carbon-dioxide-gas ambient atmosphere, 50% transparency distance of steams can use with permeability also with high ultraviolet rays with a short wavelength of 2mm or less. 50% transparency distance of carbon dioxide gas of ultraviolet rays with a wavelength of 172nm is about 30cm. A xenon excimer lamp (172nm) is applicable. It is effective in carrying out decomposition removal of the resist detailed fragment which has not taken and run out in the fine structure gap after resist film exfoliation.

[0169] (Example 12) About the case where the detailed piece of the resist film remains in the corner of the pattern after the resist exfoliation processing on the front face of a device with a fine structure pattern, or the gap section of wiring, piece decomposition removal of the residual film by UV irradiation processing was performed. The xenon excimer lamp was irradiated injecting carbon dioxide gas on a front face. A result is shown in following Table 17.

[0170]

[Table 17]

残留レジスト膜片の紫外線照射処理

レジスト膜片残留状況	紫外線照射時間	処理後の表面SEM検査 残留レジスト
微細パターン間隙に僅かに残留	10~20秒	検出せず
レジスト剥離断片の散在	約1分	検出せず

キセノンエキシマランプ: 照射光量20mW/cm²(基板スピンドル回転条件)

[0171] (10) The clarification level of the front face which the surface clarification level and degree surface process after confounding resist exfoliation with washing processing require is various for every process.

Therefore, a device possible [the confounding of steam conditions used for the washing processing after resist exfoliation and the confounding of ultraviolet rays] and easy is required. This example is the above-mentioned example 6, and is regarded as a confounding with washing processing.

[0172] 3. a resist stripper -- explain the example of the resist stripper which took into consideration the confounding mode of various processings (means) here. Drawing 6 is the outline sectional view showing a single-wafer-processing resist stripper with a spin rolling mechanism.

[0173] This resist film stripper in the chamber which has a substrate taking-out close device and an ambient atmosphere purge device **** discharge device The device which introduces an IPA steam, water, and pressurization carbon dioxide gas, respectively in addition to the device which introduces a steam, Said steam and water are equipped with any one or more devices of the device which adds a chemical entity, the device which irradiates ultraviolet rays and a RF supersonic wave, respectively, and the device which heats and cools a substrate, and when an injection nozzle moves relatively to a substrate table rear face, the drive with which the sweep of the injection side is carried out is formed.

[0174] A spin rolling mechanism is prepared in the interior of the steam treatment chamber 101. A spin rolling mechanism consists of the body of revolution 104 and the hollow rotation motors 105 which have the support pin 103 which fixes a substrate 102.

[0175] The cooling plate 106 is supported as a substrate cooler style by the support device 107 fixed in a hollow rotation motor. The lamp chamber 110 which contains an ultraviolet ray lamp 108 in the upper part of the steam treatment chamber 101, and has the quartz aperture plate 109 in it as a UV irradiation device is ****(ed). The direction of a cross section of an ultraviolet ray lamp is shown in drawing 6.

[0176] It has the steam inlet 111 and the steam injection nozzle 112, the water-injection nozzle 113, the IPA steam jet nozzle 114, and the pressurization carbon-dioxide-gas injection nozzle 115, using the steam treatment chamber 101 as the device which introduces a steam, an IPA steam, water, and pressurization carbon dioxide gas, respectively. The pressurization carbon-dioxide-gas rear-face injection nozzle 116 is a device which changes to the cooling freight 106 and cools a substrate.

[0177] As a RF ultrasonic irradiation device, the RF supersonic-wave radiator 117 is installed in the water-injection nozzle 113. The configuration of each injection nozzle is omitted to drawing 6. Moreover, the steam treatment chamber 101 is equipped with the ambient atmosphere purge gas inlet 118 and the discharge device 119.

[0178] As a device which adds a chemical entity in a steam and water, the chemicals feeder 122 which consists of metering pumps is installed in the steam generator 120 and the ultrapure water supply line 121 of water-injection NOZURUHE.

[0179]

[Effect of the Invention] According to this invention, it becomes possible using the physical-properties change by the steam of a resist, and the photolysis effectiveness by ultraviolet rays (bloating tendency etc.) to exfoliate the resist film easily and certainly, and the environmental symbiosis mold technique for which it depends on the breakaway from a resource and an energy multi-consumption mold technique, i.e., removal of a resist, neither at energy nor a chemistry solvent can be realized.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram in which it is shown near the injection nozzle of the resist stripper of this invention.

[Drawing 2] In the resist removal by the steam containing KOH, it is the property Fig. showing the relation between KOH concentration and a removal rate.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram showing the main configurations of the steam feeder of 1 operation gestalt of this invention.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing the main configurations of the resist stripper of 1 operation gestalt of this invention.

[Drawing 5] It is the outline sectional view showing the situation of each sample which exfoliates the resist film.

[Drawing 6] It is the outline sectional view showing a single-wafer-processing resist stripper with a spin rolling mechanism.

[Description of Notations]

- 1 Evaporator
- 2 Heating Block for Evaporation
- 3 Superheater
- 4 Heating Block for Overheating
- 5 The Amount Pump of Steady Flow
- 6 Pressure-Control Needle Valve
- 7 Pressure Gage
- 8 Thermometer
- 9 Thermometer
- 10 Bulb for Ultrapure Water Rhine
- 11 Bulb for Water-Solution Rhine
- 12 Steam Installation Bulb
- 13 Steam Injection Bulb
- 14,112 Steam injection nozzle
- 15,101 Processing chamber
- 16 Processing Front Face
- 21,102 Substrate
- 22 Spin Rolling Mechanism
- 23 Steam Treatment Chamber
- 24,108 Ultraviolet ray lamp
- 25,109 Quartz aperture plate
- 26,110 Lamp chamber
- 27 Gas Inlet
- 28 Discharge Duct
- 31 Steam Feeder
- 41 Injection Nozzle
- 103 Support Pin
- 104 Body of Revolution

- 105 Hollow Motor
 - 106 Cooling Plate
 - 107 Support Device
 - 111 Steam Inlet
 - 113 Water-Injection Nozzle
 - 114 IPA Steam Jet Nozzle
 - 115,116 Pressurization carbon-dioxide-gas injection nozzle
 - 117 RF Supersonic-Wave Radiator
 - 118 Purge Gas Inlet
 - 119 Discharge Device
 - 120 Steam Generator
 - 121 Ultrapure Water Supply Line
 - 122 Chemicals Feeder
-

[Translation done.]

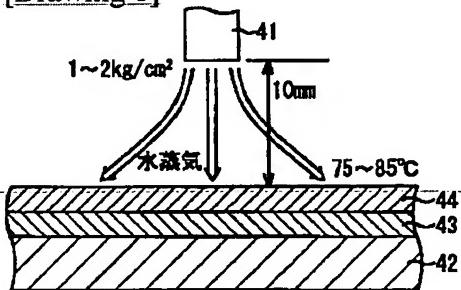
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

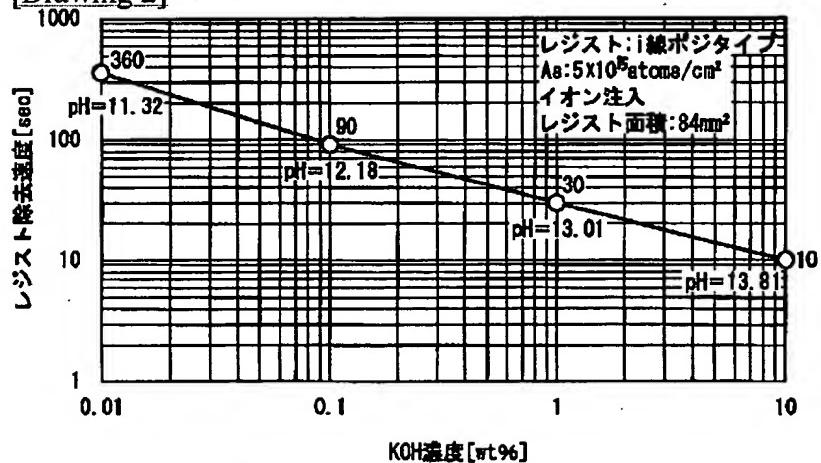
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

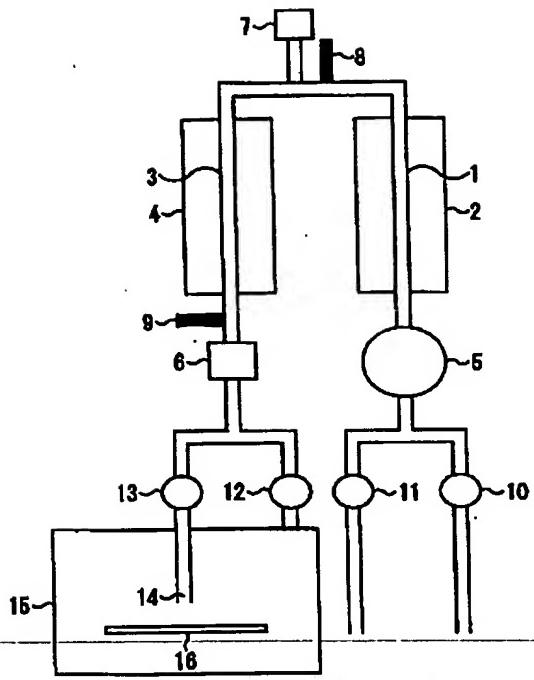
[Drawing 1]



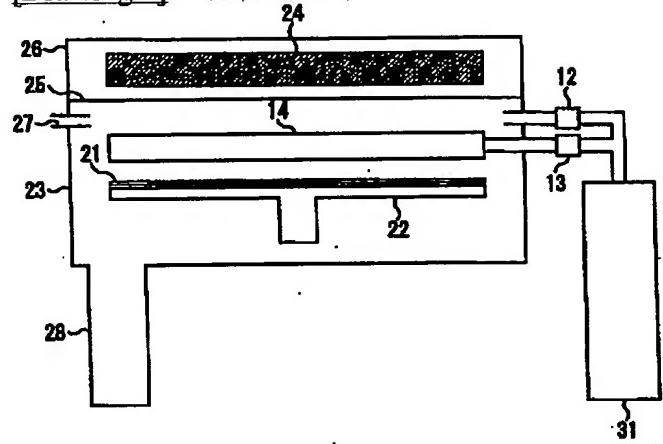
[Drawing 2]



[Drawing 3]

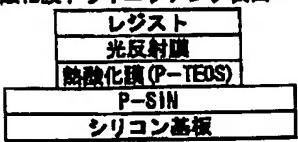


[Drawing 4]

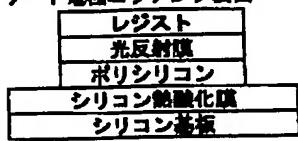


[Drawing 5]

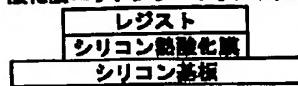
(a) 酸化膜ドライエッティング表面



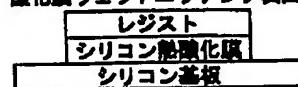
(b) ゲート電極エッティング表面



(c) 酸化膜エッティング-イオン注入表面 [P=80KeV-6E15]



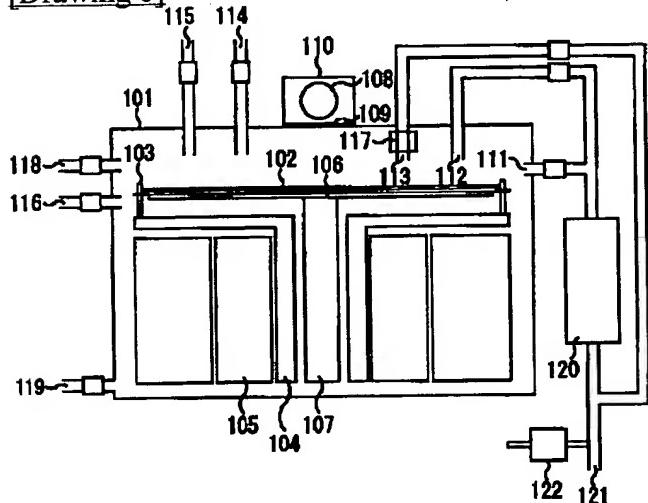
(d) 酸化膜ウェットエッティング表面



(e) 金属配線エッティング-イオン注入表面



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-250773
(P2001-250773A)

(13)公開日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	コード(参考)
H 01 L 21/027	B 01 J 19/00	19/00	D 2 H 0 9 6
B 01 J 19/00		19/08	F 4 G 0 7 5
19/08		19/10	5 F 0 4 6
19/10	G 03 F 7/42	7/42	
G 03 F 7/42	H 01 L 21/30	21/30	5 7 2 B
			審査請求 未請求 請求項の数56 OL (全22頁)

(21)出願番号	特願2000-67782(P2000-67782)
(22)出願日	平成12年3月10日(2000.3.10)
(31)優先権主張番号	特願平11-228917
(32)優先日	平成11年8月12日(1999.8.12)
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(31)優先権主張番号	特願平11-325913
(32)優先日	平成11年10月12日(1999.10.12)
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(31)優先権主張番号	特願平11-375228
(32)優先日	平成11年12月28日(1999.12.28)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	596089517 ユーシーティー株式会社 東京都文京区本郷4-1-4
(72)発明者	三木 正博 東京都文京区本郷4丁目1番4号 株式会社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所内
(72)発明者	新田 雄久 東京都文京区本郷4丁目1番4号 株式会社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所内
(74)代理人	100090273 弁理士 国分 孝悦

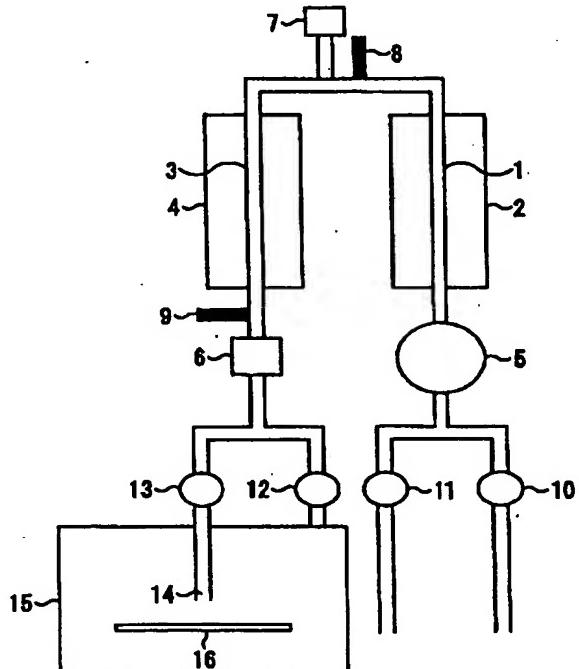
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト膜除去装置及びレジスト膜除去方法

(57)【要約】

【課題】 レジストの水による物性変化(膨潤性等)を利用して、レジスト膜を容易且つ確実に剥離する。これにより、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、すなわちレジストの除去にエネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現させる。

【解決手段】 水蒸気噴射ノズル3をラインスリットノズルが直徑方向となるように配置してミスト含有水蒸気をレジスト膜の表面に噴射し、当該レジスト膜を剥離・除去する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リソグラフィー工程において用いられるレジスト膜除去装置であって、水蒸気をレジスト膜に接触せしめる手段と、水蒸気をレジスト膜に噴射する手段とを備え、前記水蒸気の作用により当該レジスト膜を剥離することを特徴とするレジスト膜除去装置。

【請求項2】 温度が70℃～200℃である飽和水蒸気又は過熱水蒸気によりレジスト膜を剥離することを特徴とする請求項1に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項3】 リソグラフィー工程において用いられるレジスト膜除去装置であって、飽和水蒸気をレジスト膜に噴射する手段とを備え、前記飽和水蒸気の作用によりレジスト膜を剥離することを特徴とするレジスト膜除去装置。

【請求項4】 前記飽和水蒸気の到達部位における温度が70℃～100℃であることを特徴とする請求項3に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項5】 レジスト変質促進成分を含む水蒸気を前記レジスト膜の表面に接触及び／又は噴射し、剥離することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項6】 水蒸気発生機構と、水蒸気加熱機構と、供給水量及び加熱熱量の制御機構と、水蒸気圧力制御機構とを有し、超純水供給ラインに接続して70℃～200℃の飽和水蒸気または過熱水蒸気を切り替え供給する水蒸気供給装置を備えることを特徴とする請求項1、2、5のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項7】 前記水蒸気供給装置は、前記超純水供給ラインとレジスト変質促進成分を含有する溶液の供給ラインとの切り替え機構及び注入ポンプを更に有し、前記レジスト変質促進成分を含有する水蒸気と含有しない水蒸気を切り替える水蒸気供給装置を備えることを特徴とする請求項6に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項8】 水蒸気に対する透過距離が10mm以上となる波長の紫外線ランプを備える紫外線反応装置を付帯しており、前記紫外線ランプを前記表面に平行して設置し、前記レジスト膜の水蒸気処理中の基板表面を照射すること及びレジスト膜除去後の基板表面を照射することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項9】 基板搬出入機構、雰囲気バージ機構及び排出機構を有するチャンバー内に、水蒸気を導入する機構と、基板表面に対して水蒸気噴射ノズルが相対的に移動することにより噴射面が掃引される駆動機構が設けられており、前記水蒸気噴射ノズルは、前記基板表面に水蒸気を噴射し、当該レジスト膜を剥離することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項10】 前記チャンバー内に、炭酸ガスポンベ

10

2

からのガス供給機構を更に有し、ガス噴射ノズルから前記基板表面に炭酸ガスを噴射してレジスト膜を急冷し、当該レジスト膜を剥離することを特徴とする請求項9に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項11】 前記水蒸気供給装置に付帯する基板洗浄用薬液の供給ラインを更に有し、レジスト膜除去に引き続いて紫外線照射と水蒸気噴射による洗浄を行う装置であり、引き続いて過熱水蒸気噴射による乾燥を行う装置であることを特徴とする請求項7に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項12】 排出液中に存する剥離された前記レジスト膜を濾過する濾過装置又は遠心分離装置を備え、剥離された前記レジスト膜を分離した膜剥離液を再使用することを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項13】 リソグラフィー工程において実行されるレジスト膜除去方法であって、

飽和水蒸気または過熱水蒸気をレジスト膜に接触せしめる処理と、飽和水蒸気または過熱水蒸気をレジスト膜に噴射する処理を行い、前記水蒸気の作用により当該レジスト膜を剥離することを特徴とするレジスト膜除去方法。

【請求項14】 前記レジスト変質促進成分を含む水蒸気を前記レジスト膜の表面に接触せしめ、剥離することを特徴とする請求項13に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項15】 リソグラフィー工程において実行されるレジスト膜除去方法であって、飽和水蒸気をレジスト膜に噴射する処理を行い、前記飽和水蒸気の作用により当該レジスト膜を剥離することを特徴とするレジスト膜除去方法。

【請求項16】 前記飽和水蒸気の到達部位における温度が70℃～100℃であることを特徴とする請求項15に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項17】 水蒸気に対する透過距離が10mm以上である波長のエキシマ紫外線を、前記レジスト膜の水蒸気処理中の基板表面に照射すること、及びレジスト膜除去後の基板表面に照射することを特徴とする請求項13～16のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項18】 レジスト膜除去後の基板表面に、引き続いて紫外線照射を行いながら水蒸気の噴射による有機物汚染、金属汚染及び粒子汚染の除去を行い、引き続いて水蒸気の噴射による洗浄及び乾燥を行うことを特徴とする請求項13～17のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項19】 レジスト変質促進成分を含む水蒸気を前記レジスト膜の表面に接触及び／又は噴射し、剥離することを特徴とする請求項13～18のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項20】 リソグラフィー工程において用いられるレジスト膜除去装置であって、

50

水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段を備え、
当該水蒸気作用により前記レジスト膜を剥離することを特徴とするレジスト膜除去装置。

【請求項21】 前記水蒸気が飽和水蒸気であり、当該飽和水蒸気の到達部位における温度が70℃～100℃であることを特徴とする請求項20に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項22】 レジスト変質促進成分を含む水蒸気を前記レジスト膜の表面に作用せしめ、剥離することを特徴とする請求項20又は21に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項23】 前記レジスト膜に水を作用せしめる手段と、

前記レジスト膜にイソプロピルアルコール蒸気を作用せしめる手段と、

前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる手段と、
前記水蒸気及び／又は前記水に化学成分を付加する手段と、

前記レジスト膜に紫外線を照射する手段と、

前記レジスト膜に高周波超音波を照射する手段と、

前記レジスト膜が形成されてなる基板を冷却する手段とのうち、少なくとも1つの前記手段を備え、

前記各手段を作動させる時間／空間的条件、温度的条件、及び物理／化学的条件のうち、少なくとも1つの前記条件の交絡により、前記レジスト膜を剥離することを特徴とする請求項20～22のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項24】 前記基板毎に前記チャンバー内に設置される枚葉式のチャンバーを備え、

前記前記チャンバーは、前記各手段が配されるとともに、

前記レジスト膜が形成された基板の搬出入機構と、
雰囲気バージ・排出機構と、

前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段と、前記レジスト膜に水を作用せしめる手段、前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる手段のうちの少なくとも1つの前記手段と、前記基板の表裏面に対して相対的に移動せしめる駆動機構とを有することを特徴とする請求項23に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項25】 前記各手段及び／又は前記各機構を作動させる前記時間／空間的条件として、前記レジスト膜の表面、及び前記基板の表裏面の全面、片面、局所部位の各作動部位について、作動順序及び作動間隔を交絡させることを特徴とする請求項23は24に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項26】 前記各手段及び／又は前記各機構を作動させる前記温度的条件として、前記レジスト膜の表面、及び前記基板の表裏面の全面、片面、局所部位の各作動部位について、処理温度及びその昇降速度を交絡させることを特徴とする請求項23～25のいずれか1項

に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項27】 前記水蒸気及び／又は前記水に化学成分を付加する手段と、前記レジスト膜に紫外線を照射する手段と、前記レジスト膜に高周波超音波を照射する手段のうち少なくとも1つを作動させる前記物理／化学的条件として、前記水蒸気及び／又は前記水への化学成分の配合、前記高周波超音波の周波数、前記紫外線の波長を交絡させることを特徴とする請求項23～26のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項28】 前記時間／空間的条件、前記温度的条件、及び前記物理／化学的条件を相互に交絡させることを特徴とする請求項23～27に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項29】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段は、前記水蒸気を前記レジスト膜に接触させる機能と、前記水蒸気を前記レジスト膜に噴射する機能とを有しており、前記接触処理と前記噴射処理を交絡させることを特徴とする請求項20、22～28のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項30】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段は、飽和水蒸気を作用せしめる機能と、過热水蒸気を作用せしめる機能とを有しており、前記飽和水蒸気処理と前記過热水蒸気処理を交絡させることを特徴とする請求項20、22～29のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項31】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記水蒸気に化学成分を付加する手段による化学成分配合処理とを交絡させることを特徴とする請求項23～30のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項32】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記レジスト膜に水を作用せしめる手段による水噴射処理とを交絡させることを特徴とする請求項23～31のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項33】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記レジスト膜に紫外線を照射する手段による紫外線照射処理とを交絡させることを特徴とする請求項23～32のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項34】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記レジスト膜に高周波超音波を照射する手段による高周波超音波重畠照射処理とを交絡させることを特徴とする請求項23～33のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項35】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる手段による加圧炭酸ガス噴射処理とを交絡させることを特徴とする請求項23～34のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項36】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記レジスト膜が形成されてなる基板を冷却する手段による冷却処理とを交絡させることを特徴とする請求項23～35のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項37】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記イソプロピルアルコール蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理とを交絡させることを特徴とする請求項23～36のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項38】 前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる手段による加圧炭酸ガス噴射処理と、前記レジスト膜に紫外線を照射する手段による紫外線照射処理とを交絡させることを特徴とする請求項23～37のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項39】 前記各手段及び／又は前記各機構を作動させる前記時間／空間的条件、前記温度的条件、及び前記物理／化学的条件を交絡させることにより、前記レジスト膜除去後の前記基板表面を処理して前記レジスト膜の残さ・異物を除去し、当該表面を浄化することを特徴とする請求項23～38のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項40】 リソグラフィー工程において実行するレジスト膜除去方法であって、
水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理を行い、
当該水蒸気作用により前記レジスト膜を剥離することを特徴とするレジスト膜除去方法。

【請求項41】 前記レジスト膜に水を作用せしめる処理と、
前記レジスト膜にイソプロピルアルコール蒸気を作用せしめる処理と、
前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる処理と、
前記水蒸気及び／又は前記水に化学成分を付加する処理と、
前記レジスト膜に紫外線を照射する処理と、
前記レジスト膜に高周波超音波を照射する処理と、
前記レジスト膜が形成されてなる基板を冷却する処理とのうち、少なくとも1つの前記処理を備え、
前記各処理を作動させる時間／空間的条件、温度的条件、及び物理／化学的条件のうち、少なくとも1つの前記条件の交絡により、前記レジスト膜を剥離することを特徴とする請求項40に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項42】 前記各処理を作動させる前記時間／空間的条件として、前記レジスト膜の表面、及び前記基板の表裏面の全面、片面、局所部位の各作動部位について、作動順序及び作動間隔を交絡させることを特徴とする請求項41に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項43】 前記各処理を作動させる前記温度的条件として、前記レジスト膜の表面、及び前記基板の表裏面の全面、片面、局所部位の各作動部位について、処理

温度及びその昇降速度を交絡させることを特徴とする請求項41又は42に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項44】 前記水蒸気及び／又は前記水に化学成分を付加する処理と、前記レジスト膜に紫外線を照射する処理と、前記レジスト膜に高周波超音波を照射する処理のうち少なくとも1つを作動させる前記物理／化学的条件として、前記水蒸気及び／又は前記水への化学成分の配合、前記高周波超音波の周波数、前記紫外線の波長を交絡させることを特徴とする請求項41～43のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項45】 前記時間／空間的条件、前記温度的条件、及び前記物理／化学的条件を相互に交絡させることを特徴とする請求項41～44に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項46】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理は、前記水蒸気を前記レジスト膜に接触させる工程と、前記水蒸気を前記レジスト膜に噴射する工程とを有しており、前記接触工程と前記噴射工程を交絡させることを特徴とする請求項40～45のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項47】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理は、飽和水蒸気を作用せしめる工程と、過热水蒸気を作用せしめる工程とを有しており、前記飽和水蒸気工程と前記過热水蒸気工程を交絡させることを特徴とする請求項40～46のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項48】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記水蒸気に化学成分を付加する処理による化学成分配合工程とを交絡させることを特徴とする請求項41～47のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項49】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記レジスト膜に水を作用せしめる処理による水噴射工程とを交絡させることを特徴とする請求項41～48のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項50】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記レジスト膜に紫外線を照射する処理による紫外線照射工程とを交絡させることを特徴とする請求項41～49のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項51】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記レジスト膜に高周波超音波を照射する処理による高周波超音波重畠水照射工程とを交絡させることを特徴とする請求項41～50のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項52】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる処理による加圧炭酸ガス噴射工程とを交絡させることを特徴とする請求項41～51のいず

れか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項53】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記レジスト膜が形成されてなる基板を冷却する処理による冷却工程とを交絡させることを特徴とする請求項41～52のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項54】 前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記イソブリルアルコール蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と交絡させることを特徴とする請求項41～53のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項55】 前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる処理による加圧炭酸ガス噴射工程と、前記レジスト膜に紫外線を照射する処理による紫外線照射工程とを交絡させることを特徴とする請求項41～54のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項56】 前記各処理を作動させる前記時間／空間的条件、前記温度的条件、及び前記物理／化学的条件を交絡させることにより、前記レジスト膜除去後の前記基板表面を処理して前記レジスト膜の残さ・異物を除去し、当該表面を浄化することを特徴とする請求項41～55のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路等の微細構造形成のためのリソグラフィー工程において不可欠であるレジスト除去装置及びレジスト除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、レジスト膜を除去する手法としては、酸素プラズマによりレジスト膜を灰化除去する方法と、有機溶媒（フェノール系・ハロゲン系など有機溶媒、90℃～130℃）を用いてレジスト膜を加熱溶解させる方法、または濃硫酸・過酸化水素を用いる加熱溶解法がある。これら何れの手法も、レジスト膜を分解し溶解するための時間、エネルギー及び化学材料が必要であり、リソグラフィー工程の負担となっている。このような灰化や溶解による除去に替わる新しいレジスト除去技術への要求は大きいが、剥離技術の開発は未だ数少ない。その代表例は、剥離液を開発し高周波超音波の剥離作用を用いる新技術である。剥離液として例えば「IPA-H₂O₂成分系+フッ化物などの塩類」の剥離効果が認められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、レジストの水蒸気及び紫外線による物性変化と構造変化を利用して、レジスト膜を剥離することにあり、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジストの除去にエネルギー・化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現させるレジスト膜除去装置及びレジスト膜除去方法を

提供することである。

【0004】 具体的には、レジスト膜の水蒸気及び紫外線による軟化、膨張、水和、膨潤、凝固などの物性変化及び架橋・酸化・分解などの構造変化による変質を利用し、また変質を促進する添加成分を選択して作用せしめ、レジスト膜を除去することである。

【0005】 換言すれば、レジスト膜に水蒸気・加圧水・加圧炭酸ガスを噴射する手段（処理）、前記水蒸気・加圧水に化学成分を付加する手段（処理）、基板を加熱・冷却する手段（処理）、紫外線を照射する手段（処理）等の適用を時間／空間的・温度的及び化学的に交絡する効果により、レジスト膜を除去することである。

【0006】 本発明者らは、下記の各要素技術を課題として取り上げ研究開発を行った。

レジスト膜の水蒸気による変質

レジスト膜の化学的変質促進

レジスト膜の紫外線照射による変質促進

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明のレジスト膜除去装置は、半導体装置又は液晶表示装置のリソグラフィー工程において用いられる装置であって、水蒸気をレジスト膜に接触せしめる手段と、水蒸気をレジスト膜に噴射する手段とを備え、前記水蒸気の作用により当該レジスト膜を剥離する。

【0008】 本発明のレジスト膜除去装置の一態様は、温度が70℃～200℃である飽和水蒸気または過热水蒸気によりレジスト膜を剥離する。

【0009】 本発明のレジスト膜除去装置は、リソグラフィー工程において用いられる装置であって、飽和水蒸気をレジスト膜に噴射する手段を備え、前記飽和水蒸気の作用によりレジスト膜を剥離する。

【0010】 本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記飽和水蒸気の到達部位における温度が70℃～100℃である。

【0011】 本発明のレジスト膜除去装置の一態様は、レジスト変質促進成分を含む水蒸気を前記レジスト膜の表面に接触及び／又は噴射し、剥離する。

【0012】 本発明のレジスト膜除去装置の一態様は、水蒸気発生機構と、水蒸気加熱機構と、供給水量及び加熱熱量の制御機構と、水蒸気圧力制御機構とを有し、超純水供給ラインに接続して70℃～200℃の飽和水蒸気または過热水蒸気を切り替え供給する水蒸気供給装置を備える。

【0013】 本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記水蒸気供給装置は、前記超純水供給ラインとレジスト変質促進成分を含有する溶液の供給ラインとの切り替え機構及び注入ポンプを更に有し、前記レジスト変質促進成分を含有する水蒸気と含有しない水蒸気を切り替える水蒸気供給装置を備える。

【0014】 本発明のレジスト膜除去装置の一態様は、

水蒸気に対する透過距離が10mm以上となる波長の紫外線ランプを備える紫外線反応装置を付帯しており、前記紫外線ランプを前記表面に平行して設置し、前記レジスト膜の水蒸気処理中の基板表面を照射すること及びレジスト膜除去後の基板表面を照射する。

【0015】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、基板搬出入機構、雰囲気バージ機構及び排出機構を有するチャンバー内に、水蒸気を導入する機構と、基板表面に対して水蒸気噴射ノズルが相対的に移動することにより噴射面が掃引される駆動機構が設けられており、前記水蒸気噴射ノズルは、前記基板表面に水蒸気を噴射し、当該レジスト膜を剥離する。

【0016】本発明のレジスト膜除去装置の一態様は、前記チャンバー内に、炭酸ガスボンベからのガス供給機構を更に有し、ガス噴射ノズルから前記基板表面に炭酸ガスを噴射してレジスト膜を急冷し、当該レジスト膜を剥離する。

【0017】本発明のレジスト膜除去装置の一態様は、前記水蒸気供給装置に付帯する基板洗浄用薬液の供給ラインを更に有し、レジスト膜除去に引き続いて紫外線照射と水蒸気噴射による洗浄を行う装置であり、引き続いて過熱水蒸気噴射による乾燥を行う装置である。

【0018】本発明のレジスト膜除去装置の一態様は、排出液中に存する剥離された前記レジスト膜を濾過する濾過装置又は遠心分離装置を備え、剥離された前記レジスト膜を分離した膜剥離液を再使用する。

【0019】本発明のレジスト膜除去方法は、半導体装置又は液晶表示装置のリソグラフィー工程において実行される方法であって、飽和水蒸気または過熱水蒸気をレジスト膜に接触せしめる処理と、飽和水蒸気または過熱水蒸気をレジスト膜に噴射する処理を行い、前記水蒸気の作用により当該レジスト膜を剥離する。

【0020】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記レジスト変質促進成分を含む水蒸気を前記レジスト膜の表面に接触せしめ、剥離する。

【0021】本発明のレジスト膜除去方法は、リソグラフィー工程において実行される方法であって、飽和水蒸気をレジスト膜に噴射する処理を行い、前記飽和水蒸気の作用により当該レジスト膜を剥離する。

【0022】本発明のレジスト膜除去方法の一態様において、前記飽和水蒸気の到達部位における温度が70℃～100℃である。

【0023】本発明のレジスト膜除去方法の一態様において、水蒸気に対する透過距離が10mm以上である波長のエキシマ紫外線を、前記レジスト膜の水蒸気処理中の基板表面を照射し、レジスト膜除去後の基板表面を照射する。

【0024】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、レジスト膜除去後の基板表面に、引き続いて紫外線照射を行いながら水蒸気の噴射による有機物汚染、金属汚染

及び粒子汚染の除去を行い、引き続いて水蒸気の噴射による洗浄及び乾燥を行う。

【0025】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、レジスト変質促進成分を含む水蒸気を前記レジスト膜の表面に接触及び／又は噴射し、剥離する。

【0026】本発明のレジスト膜除去装置は、リソグラフィー工程において用いられるものであって、水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段を備え、当該水蒸気作用により前記レジスト膜を剥離する。

【0027】本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記水蒸気が飽和水蒸気であり、当該飽和水蒸気の到達部位における温度が70℃～100℃である。

【0028】本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、レジスト変質促進成分を含む水蒸気を前記レジスト膜の表面に作用せしめ、剥離する。

【0029】本発明のレジスト膜除去装置の一態様は、前記レジスト膜に水を作用せしめる手段と、前記レジスト膜にイソプロピルアルコール蒸気を作用せしめる手段と、前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる手段と、前記水蒸気及び／又は前記水に化学成分を付加する手段と、前記レジスト膜に紫外線を照射する手段と、前記レジスト膜に高周波超音波を照射する手段と、前記レジスト膜が形成されてなる基板を冷却する手段とのうち、少なくとも1つの前記手段を備え、前記各手段を作動させる時間／空間的条件、温度的条件、及び物理／化学的条件のうち、少なくとも1つの前記条件の交絡により、前記レジスト膜を剥離する。

【0030】本発明のレジスト膜除去装置の一態様は、前記基板毎に前記チャンバー内に設置される枚葉式のチャンバーを備え、前記前記チャンバーは、前記各手段が配されるとともに、前記レジスト膜が形成された基板の搬出入機構と、雰囲気バージ・排出機構と、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段と、前記レジスト膜に水を作用せしめる手段、前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる手段のうちの少なくとも1つの前記手段とを、前記基板の表裏面に対して相対的に移動せしめる駆動機構とを有する。

【0031】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記各手段及び／又は前記各機構を作動させる前記時間／空間的条件として、前記レジスト膜の表面、及び前記基板の表裏面の全面、片面、局所部位の各作動部位について、作動順序及び作動間隔を交絡させる。

【0032】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記各手段及び／又は前記各機構を作動させる前記温度的条件として、前記レジスト膜の表面、及び前記基板の表裏面の全面、片面、局所部位の各作動部位について、処理温度及びその昇降速度を交絡させる。

【0033】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記水蒸気及び／又は前記水に化学成分を付加する手段と、前記レジスト膜に紫外線を照射する手段と、

前記レジスト膜に高周波超音波を照射する手段のうち少なくとも1つを作動させる前記物理／化学的条件として、前記水蒸気及び／又は前記水への化学成分の配合、前記超音波の周波数、前記紫外線の波長を交絡させる。

【0034】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記時間／空間的条件、前記温度的条件、及び前記物理／化学的条件を相互に交絡させる。

【0035】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段は、前記水蒸気を前記レジスト膜に接触させる機能と、前記水蒸気を前記レジスト膜に噴射する機能とを有しており、前記接触処理と前記噴射処理を交絡させる。

【0036】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段は、飽和水蒸気を作用せしめる機能と、過熱水蒸気を作用せしめる機能とを有しており、前記飽和水蒸気処理と前記過熱水蒸気処理を交絡させる。

【0037】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記水蒸気に化学成分を付加する手段による化学成分配合処理とを交絡させる。

【0038】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記レジスト膜に水を作用せしめる手段による水噴射処理とを交絡させる。

【0039】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記レジスト膜に紫外線を照射する手段による紫外線照射処理とを交絡させる。

【0040】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記レジスト膜に高周波超音波を照射する手段による高周波超音波重畠水照射処理とを交絡させる。

【0041】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる手段による加圧炭酸ガス噴射処理とを交絡させる。

【0042】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記レジスト膜が形成されてなる基板を冷却する手段による冷却処理とを交絡させる。

【0043】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理と、前記イソプロピルアルコール蒸気をレジスト膜に作用せしめる手段による水蒸気処理とを交絡させる。

【0044】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる手

段による加圧炭酸ガス噴射処理と、前記レジスト膜に紫外線を照射する手段による紫外線照射処理とを交絡させる。

【0045】本発明のレジスト膜除去装置の一態様において、前記各手段及び／又は前記各機構を作動させる前記時間／空間的条件、前記温度的条件、及び前記物理／化学的条件を交絡させることにより、前記レジスト膜除去後の前記基板表面を処理して前記レジスト膜の残さ・異物を除去し、当該表面を浄化する。

【0046】本発明のレジスト膜除去方法は、リソグラフィー工程において実行する手法であって、水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理を行い、当該水蒸気作用により前記レジスト膜を剥離する。

【0047】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記レジスト膜に水を作用せしめる処理と、前記レジスト膜にイソプロピルアルコール蒸気を作用せしめる処理と、前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる処理と、前記水蒸気及び／又は前記水に化学成分を付加する処理と、前記レジスト膜に紫外線を照射する処理と、前記レジスト膜に高周波超音波を照射する処理と、前記レジスト膜が形成されてなる基板を冷却する処理とのうち、少なくとも1つの前記処理を備え、前記各処理を作動させる時間／空間的条件、温度的条件、及び物理／化学的条件のうち、少なくとも1つの前記条件の交絡により、前記レジスト膜を剥離する。

【0048】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記各処理を作動させる前記時間／空間的条件として、前記レジスト膜の表面、及び前記基板の表裏面の全面、片面、局所部位の各作動部位について、作動順序及び作動間隔を交絡させる。

【0049】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記各処理を作動させる前記温度的条件として、前記レジスト膜の表面、及び前記基板の表裏面の全面、片面、局所部位の各作動部位について、処理温度及びその昇降速度を交絡させる。

【0050】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記水蒸気及び／又は前記水に化学成分を付加する処理と、前記レジスト膜に紫外線を照射する処理と、前記レジスト膜に高周波超音波を照射する処理のうち少なくとも1つを作動させる前記物理／化学的条件として、前記水蒸気及び／又は前記水への化学成分の配合、前記超音波の周波数、前記紫外線の波長を交絡させる。

【0051】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記時間／空間的条件、前記温度的条件、及び前記物理／化学的条件を相互に交絡させる。

【0052】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理は、前記水蒸気を前記レジスト膜に接触させる工程と、前記水蒸気を前記レジスト膜に噴射する工程とを有しており、前記接触工程と前記噴射工程を交絡させる。

13

【0053】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理は、飽和水蒸気を作用せしめる工程と、過熱水蒸気を作用せしめる工程とを有しており、前記飽和水蒸気工程と前記過熱水蒸気工程を交絡させる。

【0054】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記水蒸気に化学成分を付加する処理による化学成分配合工程とを交絡させる。

【0055】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記レジスト膜に水を作用せしめる処理による水噴射工程とを交絡させる。

【0056】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記レジスト膜に紫外線を照射する処理による紫外線照射工程とを交絡させる。

【0057】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記レジスト膜に高周波超音波を照射する処理による高周波超音波重畠水照射工程とを交絡させる。

【0058】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる処理による加圧炭酸ガス噴射工程とを交絡させる。

【0059】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記レジスト膜が形成されてなる基板を冷却する処理による冷却工程とを交絡させる。

【0060】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記水蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と、前記イソブリルアルコール蒸気をレジスト膜に作用せしめる処理による水蒸気工程と交絡させる。

【0061】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記レジスト膜に加圧炭酸ガスを作用せしめる処理による加圧炭酸ガス噴射工程と、前記レジスト膜に紫外線を

14

照射する処理による紫外線照射工程とを交絡させる。

【0062】本発明のレジスト膜除去方法の一態様は、前記各処理を作動させる前記時間／空間的条件、前記温度の条件、及び前記物理／化学的条件を交絡させることにより、前記レジスト膜除去後の前記基板表面を処理して前記レジスト膜の残さ・異物を除去し、当該表面を浄化する。

【0063】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した好適な実施形態について説明する。

【0064】1. 水蒸気によるレジスト剥離

レジスト化学構造の空孔性と水素結合性：リソグラフィー工程とは、半導体集積回路の微細構造を形成するために、加工表面にレジスト膜を接着させ、マスクに形成される微細構造パターン間隙を通して電磁波エネルギーを照射し、照射部位と非照射部位とのレジスト溶解性の差異を利用してパターンを現像し、パターンエッチングを行なう工程である。

【0065】フォトリソグラフィーでは集積度の世代の

進展とともに、g線、i線、ArF～F₂エキシマレーザーと次第に短波長の紫外線が用いられる。当然のこととして、レジストの化学構造は短波長化とともに改革され、将来のX線及び電子線リソグラフィー時代に向けて今後ともさらに改革されてゆく。重要なことは、レジストの化学構造が改革されてゆくなかに、基本的に変わらない基幹構造の物性を見極めることである。

【0066】本発明者らは、レジストのベースポリマー基幹構造の空孔性と水素結合性に着目する。表1に、初期のレジストKPRから現在主流のレジスト、更にAR

Fエキシマ用レジストなど各種フォトレジストのベースポリマー基幹構造を示している。主鎖・側鎖の化学構造は各種各様に全く異なる。しかしこの各様の基幹構造の間に、基本的共通点が存在する。

【0067】

【表1】

初バレジスト	ケイ皮膜ビニール	
スー1用レジスト	環化トリイソブテン	
同上	ノトラック樹脂	
EPR用レジスト	ポリメチルメタクリレート	
同上	ポリメチレンプロペニルクレン	
同上	クロロメチルポリスチレン	
同上	ポリスチレンスルフォン	
同上	ポリビニルフェノール	
AIF用レジスト	脂環型ポリメタクリレート	
同上	ポリブテンスルфон -ポジ型	

レジストのベースポリマー基幹構造

【0068】それは、基幹構造の空孔性と構成基の水素結合性である。環状構造であったり脂環基・フェノール基などの側鎖を持つ構造のために、ポリマー基幹構造は大きい隙間を持っている。

【0069】また、水素結合性の強い構成基、例えばフェノール基、カルボニール基、エステル基などが導入されている。これらの基の導入は、レジストが光エネルギーに敏感に感應するために必要である。また、レジストは現像液に溶解性を持たねばならないので、空孔性と水素結合性は溶解に必要な物性である。

【0070】また、レジストの水透過率は他の有機ポリマーより大きい。例えば、テフロン（登録商標）、ポリエチレンの水透過率 ($\text{Pa} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) は約 3×10^{-11} であるが、レジストのベースポリマー基幹

構造（表1参照）から考えて、レジストの水の透過率は、より大きいと考えられる。この理由は、構造規則性の有機ポリマーの緻密性に対して、レジストのポリマー構造が空孔性であり、さらに水素結合性を持ったためである。

【0071】レジストは今後、化学增幅型であることが要求され、化学增幅成分の添加がおこなわれる。しかし、「レジスト剥離」を支配するのはベースポリマー基幹構造である。本発明の特徴は、レジストの基本的物性である空孔性と水素結合性を利用することにある。

【0072】水蒸気によるレジスト膜の変質：本発明者らは、水蒸気によってレジスト膜の状態が急速かつ顕著に変化する事実に着目する。高温水蒸気による軟化・膨張などの物理的变化は当然のこととして、膨潤・分離・

凝固などの物性的変化が生じ、レジストの種類と水蒸気条件によってその様相はさまざまであるが、レジスト膜の化学構造的変質が発生していることが認められる。この変質の内容は下記のように推測される。

【0073】前述したように、レジストベースポリマーの基幹構造は空孔性を持つために、水蒸気のレジスト透過性は極めて大きい。水蒸気に接触したレジスト膜は瞬間に高温化学反応系に投入されることになる。高温の水の化学作用は強力であることはよく知られ、高温水による有機化合物の加水分解例も数多い。レジスト化学構造中には水素結合性の大きい側鎖や光感応基が存在する。これらの基の加水分解・酸化に留まらず、レジスト基幹構造の架橋が進行する。

【0074】飽和水蒸気または過热水蒸気の作用：レジスト膜の処理に必要な水蒸気温度は、レジストの種類及びレジスト工程条件によって異なる。水蒸気温度は、70°C～200°Cの適性値に選択される。基板の事情が許せば200°C以上であってもよい。過热水蒸気は紫外線照射において、ミストによる紫外線吸収と散乱がなく、紫外線透過効率が高い。また、過热水蒸気はレジスト膜剥離表面の乾燥においてミストの影響を受けない。

【0075】水蒸気噴射による膨潤レジスト膜と基板の剥離：水蒸気の噴射力は、膨潤レジスト膜と基板の剥離に効果的に作用する。高温水蒸気及びミスト、更には膨潤促進成分により水和・膨潤し柔軟化しているレジスト膜は、水蒸気噴射の線速度が数m/秒～数10m/秒で基板表面から容易に剥離する。剥離速度は、レジストの種類に依存するが、特にイオン注入されたレジストは剥離し難い傾向がある。パターン形状も関係し、特にアスペクト比が大きいとき剥離し難い傾向がある。このようなレジスト物性・基板構造を勘案し、噴射の線速度と噴射時間を制御する。レジスト剥離にともなって、露出面の微細構造にダメージを与えないために噴射線速度を抑制することが重要である。

【0076】水蒸気の接触と噴射：レジスト膜に水蒸気を接触せしめ変質させるステップと、変質したレジスト膜に水蒸気を噴射し剥離するステップを組み合わせることのできる装置が必要である。

【0077】レジスト剥離によって露出する表面構造は、いささかのダメージもなく保護されねばならない。線速度数、1m/秒～数10m/秒の水蒸気の噴射力は強力であって、レジスト剥離に効果的である一方、デバイス表面にダメージを与えるおそれがある。接触ステップにおいてレジスト膜変質を進行させた後、短時間の噴射ステップで剥離するという、2ステップ処理が効果的である。特に、変質速度の遅いイオン打ち込みレジスト膜の除去や、構造アスペクト比が大きい表面でのレジスト膜除去に適する。

【0078】飽和水蒸気の噴射のみによるレジスト剥離：本発明者らは、前述のように水蒸気の接触と噴射の

2段階を経ることなく、液滴を含有する水蒸気、即ち飽和水蒸気の噴射のみによりレジスト膜を剥離することに想到した。

【0079】具体的には、図1に示すように、例えば基板42上でSiO₂膜43をバーニングした後にレジスト膜44を除去するに際して、水蒸気の噴射ノズル41をレジスト膜44に対向させ、水蒸気を噴射して、レジスト膜44を剥離する。このとき、噴射条件としては水蒸気の到達部位、即ちレジスト膜44の表面部位における飽和水蒸気の温度を70°C～100°C、好ましくは75°C～85°Cとなるようにする。これは、当該温度範囲に調節すれば、噴射された水蒸気はレジスト膜44の表面部位でレジスト剥離に好適な液滴含有の飽和水蒸気となるからである。そして図示の例では、当該温度範囲内となる一例として、噴射ノズル41からレジスト膜44の表面での距離を10mmとした。また、噴射ノズル41の先端部位における水蒸気噴射圧力は10kg/cm²未満、好ましくは1～2kg/cm²となるようにする。これは、当該圧力が10kg/cm²を超えると、噴射ノズル41や基板42上に形成されたデバイス部材に悪影響を及ぼすおそれがあるからである。

【0080】次節に述べるレジスト変質促進成分含有水蒸気は接触ステップに用い、噴射ステップには純水蒸気を用いる処理は、金属配線表面のダメージの防止に効果的である。

【0081】レジスト変質促進成分：高温水蒸気による物性的・構造的変質は、水蒸気中に変質を促進する成分を含有させて加速することができる事を認めた。特に、イオン注入処理プロセスにより硬化したレジスト膜は剥離が極めて困難であるが、水蒸気に促進成分が含有されると迅速な剥離が可能となる。促進成分の内容は、レジストの種類によって異なるので個々に選択する必要がある。また、レジスト剥離後の構造基板の保護、例えばメタル配線基板のメタル表面への化学作用を配慮する必要がある。

【0082】酸化性物質は、架橋または酸化の促進成分として有効である。例えば、過酸化水素はイオン注入処理レジスト膜も短時間に変質・剥離させる。強力なラジカル反応によるレジストの化学結合の酸化作用によるとと思われる。オゾン水も酸化の促進成分として有効である。

【0083】他の酸化性物質として、Cl₂-H₂O, Br₂-H₂O, I₂-KI, NaClO, NaClO₄, KMnO₄, K₂CrO₇, Ce(SO₄)₂などが選択される。

【0084】アルカリは、強力な促進成分である。例えばpH値で8～14程度、好ましくは10～12の苛性アルカリ水溶液が用いられる。レジスト表面に濡れ性・浸透性を持ち、除去作用が迅速となる。アルカリとして、KOH, NaOH, NaCO₃, Ca(OH)₂,

19

Ba(OH)₂, NH₄OH, TMAHなどが用い得る。
【0085】具体的に、レジスト変質促進成分としてアルカリのKOHを用い、図1に示した手法で、不純物(As)をイオン注入する際にマスクとして用いたレジスト膜を除去する際の除去速度を調べた。測定結果を図2に示す。ここで、横軸がKOHの濃度(重量%)、縦軸が除去速度(秒)である。このように、KOH濃度が高いほど除去速度が速く、効率的なレジスト除去が実現することがわかる。但し、KOH濃度がある程度の値を超えると、デバイス材料に対する悪影響が懸念されるため、0.1(重量%)程度以下が妥当であると思われる。

【0086】酸及び酸化性酸類も変質の促進成分である。例えば、H₂SO₄はレジストを強く架橋させる。H₂SO₄, HNO₃, HClO, HClO₄, HCl, HFなどが用い得る。

20

* 【0087】界面活性剤は界面浸透作用を持つと同時に、除去されたレジスト薄片が表面に再付着することを防止する表面作用がある。界面活性剤として、レジスト表面に対する接触角が30度以下好ましくは20度以下であるようなアニオン、カチオン、ノニオン性界面活性剤が選択される。

【0088】2. 紫外線によるレジスト剥離

(1) 紫外線によるレジストの分解

表2に、フォトレジストの紫外線による分解試験データを示す。紫外線ランプとしてXeエキシマランプ(波長172nm)を用い、フォトレジスト光分解できる。しかし、レジストを除去するプロセスに適用するには、分解速度は小さい。オゾンを高濃度に存在させて、加速する試みがあるが、実用には困難が多い。

【0089】

【表2】

フォトレジストの紫外線による分解

フォトレジスト	紫外線照射時間 秒	膜厚減少 mm	分解速度 mm/秒	理論分解速度 mm/秒	量子効率 %
ポジ型レジスト 膜厚1400nm	2700	700	0.26	0.12	47

Xeエキシマ光源：波長172nm, 照射光量：光源室底板外側において 10mW/cm²

試料面照射条件：光源とレジスト表面間は空気層[距離=2mm], 表面温度80°C

【0090】本発明者らは、紫外線によるレジストの変質に着目する。レジスト分解ではなく、レジスト剥離を意図する。紫外線フォトンは強力な架橋または酸化の促進作用を持つので、レジストの変質作用は強力である。水蒸気の変質作用との重複効果を利用する。また、紫外線はレジスト透過性が大きいので、レジスト／基板の境界層に充分到達する。強力な浸透作用である。境界層の変質は、直接的に剥離効果につながる。

【0091】3. 水蒸気供給装置

図3に、水蒸気供給装置の原理図を例示する。飽和水蒸気発生のための蒸発器1及び蒸発用加熱ブロック2、過热水蒸気発生のための過熱器3及び過熱用加熱ブロック4が、定流量ポンプ5と圧力制御ニードルバルブ6の間に配置される。この水蒸気発生システムの内圧は圧力計7により測定される。飽和水蒸気温度及び過热水蒸気温度は、温度計8及び9により測定される。蒸発器1の伝熱面積は、沸騰特性曲線のバーンアウトポイント条件を満足するように設計する。

【0092】純水水蒸気と促進成分含有水蒸気の切り替

え：超純水の水蒸気発生時には超純水ライン用バルブ10を開き、促進成分を含有する水蒸気発生時には水溶液ライン用バルブ11を開く。

【0093】飽和水蒸気と過热水蒸気の切り替え：飽和水蒸気供給時は、過熱用加熱ブロック4には熱量を供給せず、このとき過熱器3は単に水蒸気通路となる。過热水蒸気供給時は、過熱用加熱ブロック4に熱量を供給し、過熱器3により過熱する。

【0094】水蒸気接触と水蒸気噴射の切り替え：処理チャンバー15に水蒸気を導入する場合は導入バルブ12を開く。水蒸気を処理表面に噴射する場合は、水蒸気噴射バルブ13を開き水蒸気噴射ノズル14から処理表面16に水蒸気を噴射する。

【0095】表3に水蒸気供給の制御条件を例示する。表4に水蒸気噴射ノズルの条件を例示する。ノズル形状・水蒸気量・噴射速度は、目的に適合するよう任意に設計される。

【0096】

【表3】

水蒸気供給の制御条件

水供給量と熱量		飽和水蒸気発生条件			過熱水蒸気発生条件		
ml/秒	KWH	内圧 Kg/cm ²	温度 °C	水蒸気量 L/秒	内圧 Kg/cm ²	温度 °C	水蒸気量 L/秒
1.5	3.9	1.0	100	2.55	—	—	—
1.5	3.9	2.0	120	2.69	1.00	120	2.69
1.5	4.0	3.6	140	2.83	1.00	140	2.83
1.5	4.0	6.0	160	2.96	1.00	160	2.96

水供給量温度：20°C、熱量：ネット値(放熱ロスを除外)

飽和水蒸気：100~160°Cの場合のみ例示

過熱水蒸気：100°C飽和の過熱水蒸気発生の場合のみ例示

【0097】

* * 【表4】

水蒸気噴射ノズルの条件例

水蒸気量 L/秒	ポイントノズル		ラインスリットノズル	
	ノズル形状	水蒸気噴射線速度 m/秒	ノズル形状	水蒸気噴射線速度 m/秒
2.55	内径 5mm	120	200mm×0.5mm	52
2.55	内径10mm	32	200mm×1.0mm	13

【0098】4. 紫外線反応装置

紫外線反応装置に用いるランプの紫外線波長と時間特性の選定は重要な技術要素である。

【0099】紫外線波長の選定：紫外線は短波長となるほどエネルギーは大に、照射雰囲気の透過率は小になる。紫外線波長は、透過率を満足するように選定せねばならない。

【0100】雰囲気に存在する分子の光吸収断面積と光透過率の関係は(1)式で与えられる。透過率の対数と*

20 ※距離が比例関係となる。発明者らは、50%透過距離を指標とする。この50%透過距離は(2)式で与えられる。表5に紫外線波長と、(2)式あるいは実測により得られた空気、水、水蒸気の50%透過距離の関係を示す。例えば、波長172nmの紫外線の空気の50%透過距離は、酸素の光吸収断面積(0.259×10^{-19} 分子数/cm²)から3.1mmと得られ、一方実測値は2.2mmと得られほぼ一致する。

【0101】

$$\delta CL = \ln(I_0/I) \quad \dots \quad (1)$$

δ : 光吸収断面積(分子数/cm²) , $O_2 \cdots 0.259 \times 10^{-19}$

C : 分子濃度(分子分圧)

L : 透過距離(cm)

I_0/I : 光透過率 = 入射光強度 / 透過光強度 $\dots \quad (2)$

$$\delta CL_{50} = \ln(100/50)$$

L_{50} : 50%透過距離

【0102】

★ ★ 【表5】

紫外線波長と空気・水・水蒸気の50%透過距離

エキシマ紫外線ランプ	波長 nm	エネルギー eV	50%透過距離		
			空気 mm	水 mm	水蒸気 mm
Xeエキシマランプ	172	7.21	3	-	-
ArClエキシマランプ	175	7.08	6	<10	<10
	185	6.70	40	10	>1×10 ⁴
Krエキシマランプ	191	6.49	100	28	-
ArFエキシマランプ	193	6.42	>100	42	-
KrBrエキシマランプ	207	5.99	-	>100	-
KrClエキシマランプ	222	5.58	-	-	-
低圧水銀ランプ	183-254	-	-	-	-
i線ランプ	363	3.41	-	-	-

【0103】時間応答性の選定：紫外線処理を、瞬間型 50 と定常型のいずれで行なうかによって紫外線ランプを選

定する。紫外線エキシマランプは、瞬間型処理に用い得る。点灯して数秒で定常状態に達する。枚葉型紫外線処理における秒単位時間のシーケンシャルプロセスに適する。低圧水銀ランプ、i線ランプなどは定常型処理に用い得る。点灯して定常状態に達するのに数10分を要するが、以後安定である。

【0104】5. 枚葉式レジスト剥離装置

(1) 装置構成

枚葉式レジスト剥離装置は、水蒸気処理チャンバーと紫外線ランプチャンバーから構成される。基板搬出入機構・雰囲気バージ機構・排液機構を有するチャンバー内に、基板表面と水蒸気噴射ノズルが相対的に移動することにより噴射面が掃引される駆動機構を持ち、ポイントノズルまたはラインズリットノズルを配置して構成される。

【0105】図4に、スピンドル回転機構を持つ枚葉式レジスト剥離装置を例示する。この装置は、基板21を回転させるスピンドル回転機構22を備える水蒸気処理チャンバー23と、紫外線ランプ24を収納し石英窓板25を有するランプチャンバー26から構成される。チャンバーへのガス導入口27と排出ダクト28が付帯される。

【0106】水蒸気供給装置31(図3に示した装置)から処理チャンバーに水蒸気を導入する場合は、水蒸気導入バルブ12を開く。処理表面に水蒸気を噴射する場合は、水蒸気噴射バルブ13を開き水蒸気噴射ノズル14から基盤21の処理表面に水蒸気を噴射する。

【0107】水蒸気噴射ノズル14は、ラインズリットノズルを直徑方向に配置した場合を示した。スポットノズルを半径方向に駆動し、あるいは数個のノズルを適当な距離で移動または固定する方式でもよい。ノズルの噴射角度と噴射距離及び水蒸気噴射線速度は、処理目的・基板の表面構造・ダメージ保護など種々の面から最適化する。

【0108】水蒸気処理チャンバー23は保温される。水蒸気はチャンバー内壁で僅かずつ凝縮し、内壁の洗浄に役立つ。このようにして、チャンバー内は常に清浄に維持される。

【0109】チャンバーへのガス導入口27は、基板搬出入時のチャンバー雰囲気置換に用いる。また、処理に有効な成分を雰囲気に添加する目的にも用いる。排出ダグ^{*40}

水蒸気効果と剥離結果

	純水水蒸気	噴射時間		
		15秒	30秒	1分
酸化膜ドライエッティング表面	100°C飽和水蒸気	部分的残存	完全剥離	
ゲート電極エッティング表面	100°C飽和水蒸気		部分残存	完全剥離

水蒸気量: 2.55L/秒、ポイントノズル: 内径10mm、32m/s

【0117】(実施例2) 促進成分含有水蒸気によるレジスト膜剥離の実施例を示す。レジスト膜はイオン注入処理されており、極めて剥離が困難であることが知られている。

*クト28は冷却する構造を持つのがよい。

【0110】(2) 物理的剥離促進

レジスト膜のクエンチング(急冷): 図4には省略されているが、炭酸ガス噴射ノズルを基板表面に配置し、炭酸ガスを噴出してドライアイス粒を基板表面に噴射し、レジスト膜をクエンチング(急冷)することができる。加熱され膨潤したレジスト膜は収縮・固化し基板から剥離する。レジストの種類により、このようなクエンチングが剥離を促進することが認められる。

【0111】高速スピンドル回転: スピンドル回転機構を利用し回転数を2000 rpm以上とするとき、剥離が促進される。特に、水蒸気噴射効果が周辺部で弱い場合に剥離を促進する。

【0112】6. レジスト剥離プロセスと剥離後表面浄化プロセスの連続化

レジスト剥離プロセスとレジスト剥離後表面浄化プロセスを連続プロセスとすることができる。レジスト膜剥離装置から、レジスト膜剥離後に表面浄化装置への切り替えは簡単である。

【0113】図3の水蒸気供給装置の水溶液ライン11を、更に剥離促進溶液ライン11Aと表面浄化溶液ライン11Bの切り替えシステムとすることにより、レジスト剥離装置とレジスト剥離後表面浄化装置は任意に切り替えられる。水蒸気・紫外線重複処理は、剥離時間・浄化時間の双方を効果的に短縮するので、スループットを低下することなく一体化が実現できる。

【0114】

【実施例】以下、諸実施例により、発明実施の具体的形態を述べる。各実施例には記載を省略しているが、レジスト剥離状態は各噴射時間毎の剥離面の光学顕微鏡観察による。

【0115】(実施例1) 純水水蒸気によるレジスト膜剥離の実施例を示す。

試料: 図5(a) ドライエッティング熱酸化膜上に形成されたレジスト膜

図5(b) ドライエッティングゲート電極(ポリシリコン膜)上に形成されたレジスト膜水蒸気: 純水水蒸気剥離結果: 表6、噴射30秒~1分で剥離できた。

【0116】

【表6】

【0118】試料: 図5(c) シリコン熱酸化膜エッティング、下層シリコン基板ハイオニン注入
イオン注入条件: 加速エネルギー80 KeV、リンのドーズ量 $6 \times 10^{15} / \text{cm}^2$

25

促進成分含有水蒸気：促進成分、アルカリ (KOH) 及び界面活性剤

剥離結果：表 7 に示すように、水蒸気噴射 2 分で剥離できた。変質促進成分がアルカリの場合は、剥離後の表面 *

*に剥離断片の付着が僅かにあったが、アルカリ + 界面活性剤の場合は剥離断片は全く認められない。

【0119】

【表 7】

変質促進成分の効果と剥離結果

変質促進成分	噴射時間	
	1分	2分
酸化膜エッティング注入表面 TM1	部分的残存	完全剥離(剥離断片付着)
酸化膜エッティング注入表面 TM1+界面活性剤	部分的残存	完全剥離(剥離断片なし)

【0120】(実施例 3) 促進成分含有水蒸気によるレジスト膜剥離の実施例を更に示す。

【0121】試料：図 5 (d) シリコン熱酸化膜ウエットエッティング、ネガ型レジスト膜

図 5 (e) 金属配線エッティング後、ポジ型レジスト膜

促進成分含有水蒸気：促進成分、過酸化水素及び界面活

※性剤

剥離結果：変質促進成分含有の水蒸気噴射で熱酸化膜の表面からは 1 分で完全剥離し、剥離性に劣る金属配線エッティングイオン注入表面でも 2 分で完全剥離した。

【0122】

【表 8】

変質促進成分の効果と剥離結果

変質促進成分	噴射時間		
	30秒	1分	2分
酸化膜エッティング表面 過酸化水素	部分的残存	完全剥離	
金属配線エッティング注入表面 過酸化水素		部分的残存	完全剥離

【0123】(実施例 4) 金属配線表面の 2 ステップ水蒸気処理の実施例を示す。

2 ステップ処理の目的：金属配線の化学的ダメージを回避する目的である。レジストが金属配線表面をカバーしているときには促進成分を用い、レジストが剥離され金属配線表面が露出するときは、促進成分を用いない。

【0124】2 ステップ処理の内容：

第 1 ステップ (水蒸気接触処理) アルカリ含有水蒸気使用

★第 2 ステップ (水蒸気噴射処理) 純水水蒸気使用

剥離結果：表 9 に示す。第 2 ステップ 30 秒の水蒸気処理でレジストは除去され、金属配線ダメージはなかった。比較として、アルカリ含有水蒸気処理のみの場合を示す、この場合は、噴射時間 2 分を必要とし、レジスト除去後の表面の金属配線にダメージが見られた。

【0125】

【表 9】

デバイスの 2 ステップ水蒸気処理効果

処理ステップ	第 1 ステップ 水蒸気接触処理	第 2 ステップ 水蒸気噴射処理		レジスト除去状況 【金属配線の状況】
		条件	水蒸気の種類	
条件	除去促進成分	飽和水蒸気	飽和水蒸気	処理時間 1 分 30 秒で除去
	水蒸気温度	アルカリ含有	促進成分なし	
	処理時間	100°C	100°C	
		1 分	30 秒	【金属配線ダメージなし】
比較	水蒸気の種類	第 1 ステップなし	飽和水蒸気	噴射時間 2 分で除去
	除去促進成分	アルカリ含有		
	水蒸気温度	100°C		
	処理時間	2 分		【金属配線ダメージあり】

【0126】(実施例 5) 剥離困難なイオン注入レジスト膜について、高温水蒸気処理の実施例を示す。

試料：図 5 (c) シリコン熱酸化膜エッティング、下層シリコン基板ヘイオン注入

イオン注入条件：加速エネルギー 80 KeV、リンのドーズ量 $6 \times 10^{13} / \text{cm}^2$

剥離結果を表 10 に示す。条件 1 の 100°C 飽和水蒸気

処理では、噴射 10 分でも除去できない。条件 2 の 120°C 飽和水蒸気処理では、接触処理 2 分、噴射処理 1 分で除去できた。条件 3 の 130°C 飽和水蒸気処理 30 秒の後、140°C 過热水蒸気処理では噴射処理 30 秒で除去できた。高温飽和水蒸気による変質効果と、高温過热水蒸気による剥離効果が認められる。

50 【0127】

【表10】

イオン注入レジスト除去の高温過熱水蒸気効果			
処理ステップ	第1ステップ 水蒸気接触処理	第2ステップ 水蒸気噴射処理	レジスト除去状況
条件1 水蒸気の種類	第1ステップなし	飽和水蒸気	
水蒸気温度		100°C	
処理時間	10分	10分噴射で除去できず	
条件2 水蒸気の種類	飽和水蒸気	飽和水蒸気	
水蒸気温度	120°C	120°C	
処理時間	2分	1分	処理時間 3分で除去
条件3 水蒸気の種類	飽和水蒸気	過熱水蒸気	
水蒸気温度	130°C	140°C	
処理時間	30秒	30秒	処理時間 1分で除去

【0128】(実施例6) 剥離困難なイオン注入レジスト膜について、水蒸気・紫外線重畠処理の実施例を示す。

紫外線ランプ: Kr I エキシマランプ 波長191 nm

紫外線照射量: 10 mW/cm² (処理表面)

剥離結果を表11に示す。条件1の100°C飽和水蒸気 *20

*処理と紫外線照射処理2分の後、噴射処理1分で除去できた。条件2の120°C飽和水蒸気処理と紫外線照射処理30秒の後、噴射処理30秒で除去できた。

【0129】

【表11】

イオン注入レジスト除去の紫外線照射重畠効果			
処理ステップ	第1ステップ 水蒸気接触処理	第2ステップ 水蒸気噴射処理	レジスト除去状況
条件1 水蒸気の種類	飽和水蒸気	飽和水蒸気	
水蒸気温度	100°C	100°C	
処理時間	2分	1分	処理時間 3分で除去
条件2 水蒸気の種類	飽和水蒸気	過熱水蒸気	
水蒸気温度	120°C	130°C	
処理時間	30秒	30秒	処理時間 1分で除去

【0130】(実施例7) レジスト剥離プロセスと剥離後表面浄化プロセスの連続化の実施例を示す。

紫外線ランプ: Kr I エキシマランプ 波長191 nm

紫外線照射量: 10 mW/cm² (処理表面)

【0131】レジスト剥離ステップ: 各種レジスト処理に適応する温度の飽和水蒸気を用い、紫外線照射を重畠しながら第1ステップ水蒸気接触と第2ステップ水蒸気噴射によりレジスト剥離を行う。

【0132】洗浄ステップ: 洗浄液供給ラインから各薬液を逐次供給して薬液含有水蒸気を発生させる。まず、フッ酸・過酸化水素含有飽和水蒸気を基板表面に噴射し、金属・有機物を除去する。この時、水蒸気ミストの噴射力により粒子が除去される。次いで、希フッ酸含有

飽和水蒸気を基板表面に噴射しする。例えば、基板表面コンタクトホールのシリコン表面はベヤーシリコンとなる。最後に、純水の水蒸気を噴射し洗净する。この薬液処方は処理目的に応じて任意に選択される。

【0133】乾燥ステップ: 過熱水蒸気はミストを含有しないので、迅速な乾燥ができる。紫外線照射の重畠は、乾燥の促進と共に、表面浄化の仕上げが達成される。

【0134】剥離結果: レジスト除去と表面浄化はともに完全に達成された。

【0135】

【表12】

レジスト剥離プロセスと剥離後表面浄化プロセスの連続化

処理ステップ	第1・第2段階	洗浄ステップ	乾燥ステップ
水蒸気処理	水蒸気処理	水蒸気処理	水蒸気処理
紫外線照射重畳	紫外線照射重畳	紫外線照射重畳	紫外線照射重畳
水蒸気の種類	飽和水蒸気	飽和水蒸気	過熱水蒸気
水蒸気温度	100~140°C	100~140°C	120~140°C
処理時間	各レジスト対応	15秒	15秒
水蒸気の種類	飽和水蒸気	希硫酸	純水
水蒸気温度	100~140°C	15秒	10秒
洗浄液の種類	7%硫酸・過酸化水素	希硫酸	純水
洗浄時間	15秒	15秒	10秒
水蒸気の種類	過熱水蒸気		
水蒸気温度	120~140°C		
乾燥時間	10秒		
空素導入時間			10秒

【0136】一本発明を他の観点から捉えた諸実施例一本発明者らは、上記のように、水蒸気を用いてレジスト膜を剥離する技術を実現し、これに化学成分の促進効果及び紫外線照射効果を重畳する技術を確立した。

【0137】これと並行して、本発明者らは、剥離作用の適用、具体的には剥離機構の作動を、時間／空間的条件・温度的条件及び物理化学的条件に関して緻密に交絡することにより、更に剥離を確実かつ迅速ならしめる技術を提示する。即ち、前記各交絡態様を考慮するという新たな観点からレジスト膜の剥離技術を捉え、当該技術をより具体化して現実的に把握することを可能とする。

【0138】1. 処理条件の交絡

一般に処理条件は定常的に設定される場合が多い。しかしながら、膜の剥離現象とは接着という定常状態の破綻の現象である。従って剥離とは、本質的に非定常的現象である。例えば、水蒸気の作用によりレジスト膜は膨潤・水和するが、その物理化学作用の持続では剥離現象に到達しない。噴射という物理作用が変じわらなければならぬ。このように、剥離処理には非定常的に種々の条件が交錯する必要がある。

【0139】交絡とは、異なる条件の単なる交わりではない。交絡とは、手段と結果の予測と把握を前提とする条件配置のことをいう。その内容は、割り込み条件設計、逆転条件設計、変動条件設計などである。このような処理条件の交絡によって、効果を生み出す手法である。

【0140】特に、レジスト膜剥離技術に処理条件の交絡が必要である最大の理由は、剥離露出表面の微細構造組織の保護が確保されねばならないという聖域が存在するからである。剥離過程では、レジスト膜面と微細構造面が一時的に共存する。剥離に有効な条件が、一方では微細構造面の損傷条件となる。剥離と微細構造面保護を両立させるには、処理条件の交絡が必要である。

【0141】2. 処理条件の交絡の具体的態様

(1) 時間／空間的な交絡の態様

時間的に交絡する態様は、例えばA・Bの二つの条件や機構を作動せしめる順序を、例えばA→B順序あるいはA←B順序あるいはA・B同時とし、作動時間をA・Bそれぞれに設定する。空間的に交絡する態様は、例えば処理表面が全面の場合・片面の場合・部分的表面の場合とする。

【0142】(2) 温度的な交絡の態様

加熱／冷却機構を作動せしめる部位を、処理表面の全面・片面・部分的表面とする。例えば片面加熱一片面冷却というように組み合わせる。予熱か急熱か、予冷か急冷かを設定する。即ち、温度の適用を時間／空間的に交絡する態様もある。

【0143】(3) 物理化学的な交絡の態様

化学成分の組成組み合わせ・濃度組み合わせ、化学成分適用の時間／空間的な交絡という態様である。高周波超音波・紫外線の照射を組み合わせる態様である。以上のように、上記(1), (2), (3)もそれぞれ交絡できる態様である。

【0144】3. 処理条件の交絡の具体的な内容

以下、交絡の具体的な内容を例示する、条件交絡はこの例示に限定されるものではない。

【0145】(1) 水蒸気接触と水蒸気噴射の交絡(時間的条件交絡)

レジスト膜が水蒸気の化学作用により膨潤・水和するには時間が必要である。この過程は水蒸気の静的接触処理がよい。レジスト膜が水蒸気で変質した時点では、水蒸気の噴射力が必要である。即ち、水蒸気接触過程と水蒸気噴射過程を時間間隔をおいて組み合わせる必要がある。この具体例が、上記した実施例4であり、水蒸気接触、噴射とアルカリの交絡として捉えられる。

【0146】(2) 飽和水蒸気処理と過热水蒸気処理の交絡(時間的・温度的・物理化学的条件交絡)

飽和水蒸気は湿润条件を与え、過热水蒸気は高温乾燥条件

件を与える。例えば、100℃飽和水蒸気処理過程と100℃飽和～150℃過熱水蒸気処理過程を交絡する。100℃飽和水蒸気処理過程では、レジスト膜の膨潤・水和が進行する。100℃飽和～150℃過熱水蒸気処理過程ではレジスト膜の接着境界が乾燥され、これが境界剥離力として作用する。従って、100℃飽和水蒸気処理過程と100℃飽和～150℃過熱水蒸気処理過程を、適切な時間間隔で組み合わせるのが有効である。また、過熱水蒸気処理過程は、剥離～洗浄過程終了後の乾燥過程に用い有効である。この具体例が、上記した実施例5であり、飽和水蒸気と過熱水蒸気との交絡として捉えられる。

【0147】(3) 水蒸気処理と化学成分含有水蒸気処理の交絡（物理化学的及び時間的条件交絡）
レジスト膜の変質が化学成分含有水蒸気で促進される事実は既に明らかにされている。例えば、アルカリ成分を添加した水蒸気は、迅速にレジスト膜を剥離する。しかし、微細構造が例えばメタル配線表面であるとき、アルミニウム・銅など（特にアルミニウム）の配線材料はアルカリにエッティングされ損傷を受ける。この場合は、ある種の界面活性剤を含んだ水蒸気を用いることによって、アルミニウムの化学的損傷を日常的に問題とならない*

IPA蒸気処理の交絡処理条件

交絡処理	交絡時間配分	レジスト除去時間
交絡態様の1 第1ステップ 水蒸気処理 第2ステップ IPA蒸気処理 第3ステップ 水蒸気処理	0.4	1分～2分
	0.2	
	0.4	
交絡態様の2 IPA含有水蒸気処理	—	1分～2分

交絡時間配分：全処理時間に対する交絡処理時間の比

IPA含有水蒸気：IPA/水蒸気=0.1/1.0(容積比)

水蒸気：120℃飽和水蒸気、2.5～5L/秒 (基板スピンドル回転条件)

【0151】(5) 水蒸気処理と水噴射処理及び高周波超音波重畠の交絡
水蒸気処理の後に水蒸気の噴射力で充分に剥離できるレジスト膜と、水蒸気の噴射力では剥離に時間を必要とするレジスト膜がある。後者の場合、水噴射処理の交絡が有効である。同じ噴射量では、水の衝突力は約3桁の質量差に比例して水蒸気より大きい。また、水蒸気温度で軟化しているレジストが、水噴射で冷却硬化することによる剥離作用が働く。

【0152】高圧加圧水、即ちジェット水流は、シリコンウェハを切断する用途や外科手術のメスの用途に用いられている。加圧水噴射は、いかなる強固な膜も剥離可能である一方、微細加工表面の損傷保護条件が充分保持されねばならない。従って、圧力・噴射量条件の緩和、即ち微細構造保護のために、水噴射の線速度設計が重要である。

【0153】交絡態様の1：(温度的・物理化学的条件

*い程度に減少させることができる。この具体例が、上記した実施例2、3であり、アルカリ・過酸化水素の交絡として捉えられる。

【0148】(4) 水蒸気処理とイソプロピルアルコール(IPA)蒸気処理の交絡

IPA-水-塩類系の剥離液のレジスト剥離効果が知られている。IPAの気液界面作用はマランゴーニ効果として有名である。発明者らは、水蒸気雰囲中においてIPA蒸気がレジスト剥離促進効果を持つことを見出した。IPAは、表面材料に全く作用しない有機化学成分であるため、メタル配線表面の損傷なく用いることができる。

交絡態様の1：(時間的・物理化学的条件交絡)

水蒸気処理とIPA蒸気処理を時間的に交絡する。

交絡態様の2：(物理化学的条件交絡)

IPA蒸気処理、即ち、化学成分の組成を交絡する。

【0149】(実施例8) 各種類のレジスト膜について、水蒸気処理におけるIPA蒸気処理の交絡効果を調査した。以下の表13に示す交絡処理条件により、1分～2分でレジスト膜剥離が達成できた。

【0150】

【表13】

交絡

水蒸気接触処理の後に緩和された圧力で水噴射処理を行う。水蒸気の高温化学作用と加圧水の冷却作用の交絡効果が得られる。

【0154】交絡態様の2：(温度的・空間的条件交絡)

40 スピンドル回転表面の片側で水蒸気噴射処理、他の片側で水噴射処理を行う。表面には回転数のサイクルで加熱・冷却の温度振幅が与えられる。この交絡態様でも、上記と同様の剥離作用が働く。

【0155】交絡態様の3：(物理化学的条件交絡)

交絡態様の1、2のいずれかにおいて、高周波超音波ノズルを用いて水噴射処理を行う。噴射力と超音波力が重畠され剥離力は大きいので、微細回路構造保全のためにそれぞれの強度を緩和する条件で実施する。

【0156】(実施例9) 各種類のレジスト膜について、水蒸気処理に水噴射処理及び高周波超音波重畠の交

絡効果を調査した。以下の表14に示す交絡処理条件により、1分~2分でレジスト膜剥離が達成できた。
* 【表14】

水噴射処理および高周波超音波重畳の交絡

交絡処理	交絡時間配分	レジスト除去時間
交絡態様の1 第1ステップ 水蒸気接触 第2ステップ 水噴射	0.5	1分~2分
	0.5	
交絡態様の2 片面水蒸気噴射 片面水噴射	同時	1分~2分
	同時	
交絡態様の3 片面水蒸気噴射 片面水噴射-高周波超音波重畳	同時	1分~2分
	同時	

水蒸気:120°C飽和水蒸気、2.5~5L/秒 (基板スピンドル回転条件)

【0158】(6) 水蒸気処理と加圧炭酸ガス噴射処理の交絡

この交絡効果は、水噴射処理の交絡と同様の冷却硬化効果の他に、特殊な効果がある。加圧炭酸ガス噴射により生成するドライアイス微粒子の温度はマイナス55°Cである。水蒸気処理によりレジスト膜の接着境界に浸透している水分は、炭酸ガス噴射で瞬間に結晶化し膨張する。即ち水分の氷結による霜柱効果が発生し、強力な剥離力として働く。

【0159】交絡態様の1:(温度的・時間的・物理化学的条件交絡)

水蒸気処理と加圧炭酸ガス噴射処理を時間的交互に反復するとき、加熱・冷却の温度振幅による剥離作用が働く。物質により膨張係数が異なるからである。例えば線膨張係数は、シリコンは $0, 076 \times 10^{-4}/\text{K}$ であり、おおくの有機物質では $2. 2 \sim 5. 0 \times 10^{-4}/\text{K}$ であり約1~2桁の差がある。シリコン基板とレジスト膜の線膨張係数の差は、約150°Cの温度振幅によって境界層剥離力となる。

※ 【0160】交絡態様の2:(温度的・空間的・物理化学的条件交絡)

スピンドル回転表面の片側で水蒸気噴射処理、他の片側で加圧炭酸ガス噴射処理を行うとき、表面には回転数のサイクルで加熱・冷却の温度振幅が与えられる。この交絡態様でも、上記と同様の剥離作用が働く。

【0161】交絡態様の3:(温度的・空間的・物理化学的条件交絡)

スピンドル回転するレジスト面の側で水蒸気噴射処理、裏面側で加圧炭酸ガス噴射処理を行うとき、レジスト面と基板の境界面に温度差が与えられる。この交絡態様でも、上記と同様の剥離作用が働く。

【0162】(実施例10)各種類のレジスト膜について、水蒸気処理に加圧炭酸ガス噴射処理の交絡効果を調査した。以下の表15に示す交絡処理条件により、1分~2分でレジスト除去が達成できた。

【0163】

【表15】

※

加圧炭酸ガス噴射処理の交絡

交絡処理	処理時間配分	レジスト除去時間
交絡態様の1 水蒸気噴射 5秒/回 炭酸ガス噴射 5秒/回	交互	1分~2分
	交互	
交絡態様の2 片面水蒸気噴射 片面加圧炭酸ガス噴射	同時	1分~2分
	同時	
交絡態様の3 表面水蒸気噴射 裏面加圧炭酸ガス噴射	同時	1分~2分
	同時	

水蒸気:120°C飽和水蒸気、2.5~5L/秒 (基板スピンドル回転条件)

【0164】(7) 水蒸気処理と基板冷却処理の交絡(温度的条件交絡)

処理基板を冷却プレートで支持しながら、レジスト表面を水蒸気処理する。冷却プレートは、ペルチエ素子による電子冷却方式・フッ素オイル冷媒循環冷却方式・加圧炭酸ガス噴出通気冷却方式などのいずれの方式で冷却してもよい。水噴射・高圧炭酸ガス噴射の冷却作用と同様の交絡効果と剥離作用が働く。

て、水蒸気処理における基板冷却効果を調査した。水蒸気噴射ステップと基板冷却ステップの交絡順序及び交絡時間はレジストの種類により異なるので、効果の大きい条件を選択する。以下の表16に示す交絡処理条件はその一例であり、1分~2分でレジスト除去が達成できた。

【0166】

【表16】

【0165】(実施例11)各種類のレジスト膜について 50

基板冷却の交絡

交絡処理	処理時間配分	レジスト除去時間
交絡態様の1 基板冷却ステップ	0.5	1分～2分
水蒸気噴射ステップ	0.5	
交絡態様の2 表面水蒸気噴射(120°C飽和)	0.5	1分～2分
裏面基板冷却	0.5	

水蒸気:120°C飽和水蒸気、2.5~5L/秒 (基板スピンドル回転条件)
基板冷却:ペルチエ素子電子冷却方式、基板温度-10°C

【0167】(8) 水蒸気処理と紫外線照射処理の交絡
(物理化学的条件交絡)

水蒸気処理に重畠する場合は、水蒸気50%透過距離が2mm以上の紫外線を用いる。過熱水蒸気処理に重畠するのが効率的である。過熱水蒸気はミストを含有しないため、紫外線の散乱損失がない。紫外線光量及び照射時間は、レジスト接着面に光化学作用による変質を与える程度で充分である。この具体例が、上記した実施例6であり、水蒸気と紫外線との交絡として捉えられる。

【0168】(9) 高圧炭酸ガス処理と紫外線照射処理の交絡
(物理化学的条件交絡)

炭酸ガス雰囲気では、水蒸気50%透過距離が2mm以下の短波長の紫外線も高い透過率で用いることができ * *

10 *る。波長172mmの紫外線の炭酸ガス50%透過距離は約30cmである。キセノンエキシマランプ(172mm)が適用できる。レジスト膜剥離後に微細構造間隙において取り切れていないレジスト微細断片を分解除去するに有効である。

【0169】(実施例12) 微細構造パターンを持つデバイス表面のレジスト剥離処理後のパターンのコーナーや配線の間隙部に微細なレジスト膜片の残留する場合について、紫外線照射処理による残留膜片分解除去を行った。炭酸ガスを表面に噴射しながらキセノンエキシマランプを照射した。以下の表17に結果を示す。

【0170】

【表17】

残留レジスト膜片の紫外線照射処理

レジスト膜片残留状況	紫外線照射時間	処理後の表面SEM検査
微細パターン間隙に僅かに残留	10~20秒	検出せず
レジスト剥離断片の散在	約1分	検出せず

キセノンエキシマランプ: 照射光量20mW/cm² (基板スピンドル回転条件)

【0171】(10) 洗浄処理との交絡

レジスト剥離後の表面の清浄レベル及び次工程が要求する表面の清浄レベルは、プロセス毎にさまざまである。従って、レジスト剥離後の洗浄処理に用いる水蒸気条件の交絡、紫外線の交絡が可能かつ容易な機構が必要である。この具体例が、上記した実施例6であり、洗浄処理との交絡として捉えられる。

【0172】3. レジスト除去装置

ここで、各種処理(手段)の交絡態様を考慮したレジスト除去装置の具体例について説明する。図6は、スピンドル回転機構を持つ枚葉式レジスト除去装置を示す概略断面図である。

【0173】このレジスト膜除去装置は、基板搬出入機構、雰囲気バージ機構及び排出機構を有するチャンバー内に、水蒸気を導入する機構に加えてIPA蒸気・水・加圧炭酸ガスをそれぞれ導入する機構、前記水蒸気・水に化学成分を添加する機構、紫外線・高周波超音波をそれぞれ照射する機構、基板を加熱・冷却する機構のいずれか1以上の機構を備え、基板表裏面に対して噴射ノズルが相対的に移動することにより噴射面が掃引される駆動機構が設けられる。

30 【0174】水蒸気処理チャンバー101の内部に、スピンドル回転機構が設けられる。スピンドル回転機構は、基板102を固定する支持ピン103を有する回転体104と中空回転モータ105から構成される。

【0175】基板冷却機構として、冷却プレート106が中空回転モータ内に固定される支持機構107によって支持される。紫外線照射機構として、水蒸気処理チャンバー101の上部に、紫外線ランプ108を収納し石英窓板109を有するランプチャンバー110が配接される。図6には紫外線ランプの断面方向が示されている。

【0176】水蒸気処理チャンバー101は、水蒸気・IPA蒸気・水・加圧炭酸ガスをそれぞれ導入する機構として、水蒸気導入口111及び水蒸気噴射ノズル112、水噴射ノズル113、IPA蒸気噴射ノズル114、加圧炭酸ガス噴射ノズル115を有する。加圧炭酸ガス裏面噴射ノズル116は、冷却フレート106に換えて基板を冷却する機構である。

【0177】高周波超音波照射機構として、水噴射ノズル113には高周波超音波発振子117が設置される。

50 それぞれの噴射ノズルの形状は、図6には省略してい

37

る。また、水蒸気処理チャンバー101は、雰囲気バージガス導入口118及び排出機構119を備えている。

【0178】水蒸気・水に化学成分を添加する機構として、水蒸気発生装置120及び水噴射ノズルへの超純水供給ライン121に、定量ポンプから構成される薬液注入装置122が設置される。

[0179]

【発明の効果】本発明によれば、レジストの水蒸気による物性変化（膨潤性等）と紫外線による光分解効果を利用して、容易且つ確実にレジスト膜を剥離することができるとなり、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジストの除去にエネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のレジスト除去装置の噴射ノズル近傍を示す模式図である。

【図2】KOHを含有する水蒸気によるレジスト除去において、KOH濃度と除去速度との関係を示す特性図である。

【図3】本発明の一実施形態の水蒸気供給装置の主要構成を示す模式図である。

【図4】本発明の一実施形態のレジスト除去装置の主要構成を示す模式図である。

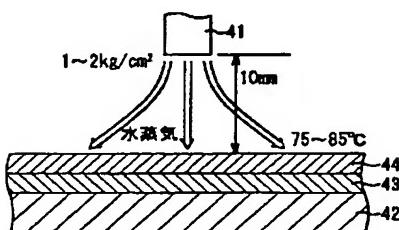
【図5】レジスト膜の剥離を実施する各試料の様子を示す概略断面図である。

【図6】スピンドル回転機構を持つ枚葉式レジスト除去装置を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 蒸発器
 - 2 蒸発用加熱ブロック
 - 3 過熱器
 - 4 過熱用加熱ブロック
 - 5 定流量ポンプ
 - 6 圧力制御ニードルバルブ
 - 7 圧力計

[圖 1]

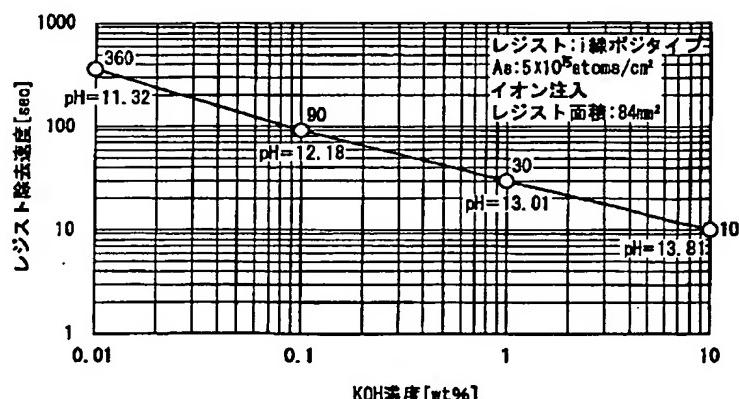


38

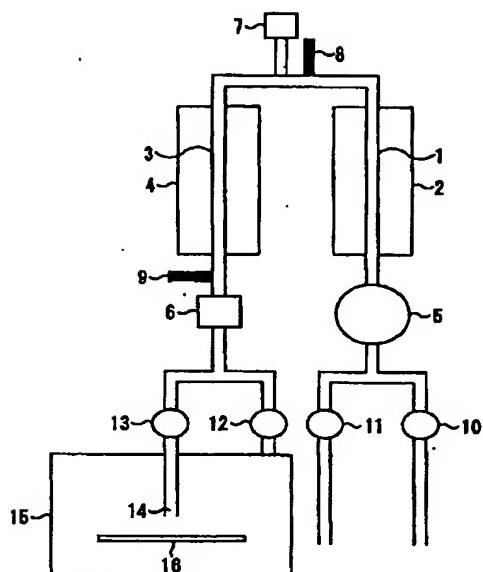
- * 8 温度計
 - 9 温度計
 - 1 0 超純水ライン用バルブ
 - 1 1 水溶液ライン用バルブ
 - 1 2 水蒸気導入バルブ
 - 1 3 水蒸気噴射バルブ
 - 1 4 , 1 1 2 水蒸気噴射ノズル
 - 1 5 , 1 0 1 処理チャンバー
 - 1 6 処理表面
 - 2 1 , 1 0 2 基板
 - 2 2 スピン回転機構
 - 2 3 水蒸気処理チャンバー
 - 2 4 , 1 0 8 紫外線ランプ
 - 2 5 , 1 0 9 石英窓板
 - 2 6 , 1 1 0 ランプチャンバー
 - 2 7 ガス導入口
 - 2 8 排出ダクト
 - 3 1 水蒸気供給装置
 - 4 1 噴射ノズル
 - 1 0 3 支持ピン
 - 1 0 4 回転体
 - 1 0 5 中空モータ
 - 1 0 6 冷却プレート
 - 1 0 7 支持機構
 - 1 1 1 水蒸気導入口
 - 1 1 3 水噴射ノズル
 - 1 1 4 I P A 蒸気噴射ノズル
 - 1 1 5 , 1 1 6 加圧炭酸ガス噴射ノズル
 - 1 1 7 高周波超音波発振子
 - 1 1 8 パージガス導入口
 - 1 1 9 排出機構
 - 1 2 0 水蒸気発生装置
 - 1 2 1 超純水供給ライン
 - 1 2 2 薬液注入装置

1

[图2]



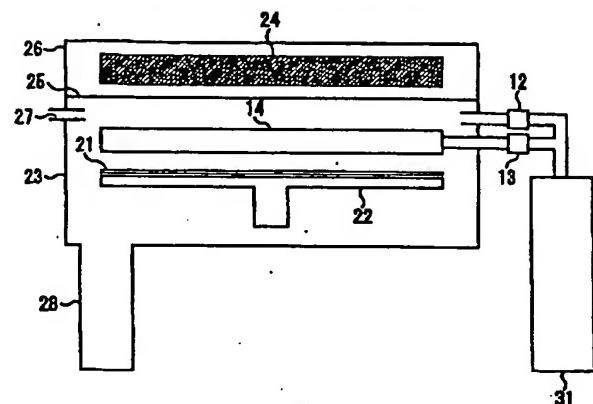
【図3】



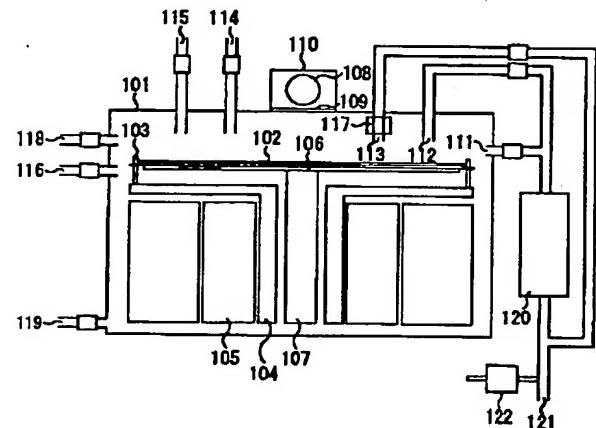
【図5】

- (a) 酸化膜ドライエッティング表面
 - レジスト
 - 光反射膜
 - 熱酸化膜(P-TEOS)
 - P-SiN
 - シリコン基板
- (b) ゲート電極エッティング表面
 - レジスト
 - 光反射膜
 - ポリシリコン
 - シリコン熱酸化膜
 - シリコン基板
- (c) 酸化膜エッティング-イオン注入表面 [P=80KeV-6E15]
 - レジスト
 - シリコン熱酸化膜
 - シリコン基板
- (d) 酸化膜ウェットエッティング表面
 - レジスト
 - シリコン熱酸化膜
 - シリコン基板
- (e) 金属配線エッティング-イオン注入表面
 - レジスト
 - TiN
 - メタル-A
 - メタル-B
 - メタル-A
 - TiN
 - シリコン熱酸化膜(P-TEOS)
 - シリコン基板

【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 大見 忠弘
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-
301

Fターム(参考) 2H096 AA25 LA02 LA03
4G075 AA30 AA61 AA63 BA05 BA06
CA02 CA03 CA23 CA33 CA51
EB01 ECO1
5F046 MA05 MA13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.